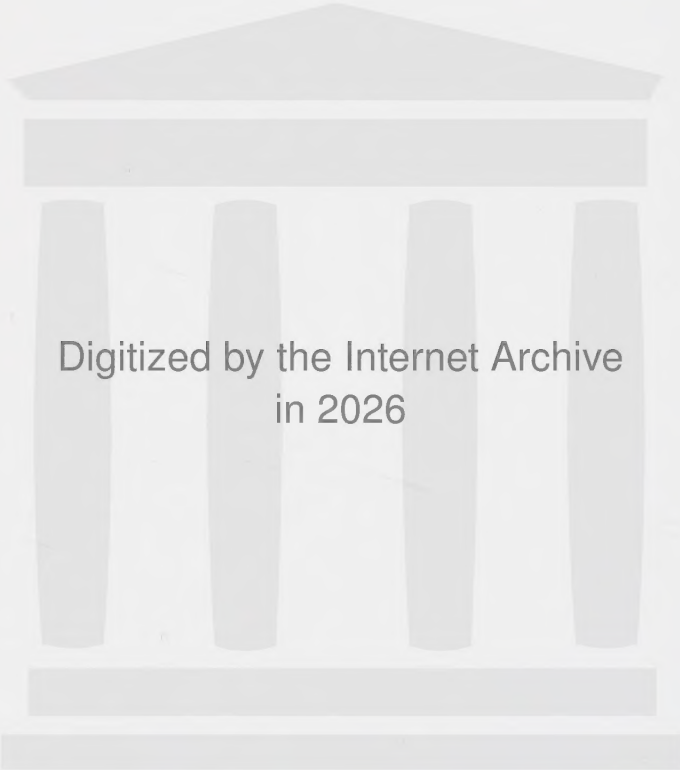


**KATALYTISCHE REAKTIONEN
AN TITANDIOXID
UND MIT EDELMETALL BELEGTEM
TITANDIOXID**

Karl Osterried



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554619_0002

KATALYTISCHE REAKTIONEN AN
TITANDIOXID
UND MIT EDELMETALL BELEGTEM TITANDIOXID

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Karl Osterried
München 05.03.1987

1. Berichterstatter: Professor Dr. H.-P. Boehm

2. Berichterstatter: Professor Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 15.06.1987

Meiner Mutter

"Mit harter Arbeit ringen
- doch nichts erzwingen.
Sie muß vor allen Dingen
auch Spaß uns bringen!"

Karl-Heinz Söhler

Die hier vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1983 bis Dezember 1986 am Institut für Anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H.-P. Boehm durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. H.-P. Boehm, der mir bei der praktischen Ausführung und der Niederschrift dieser Arbeit mit zahlreichen Anregungen und Ratsschlägen zur Seite stand. Weiterhin bin ich ihm für die finanzielle Unterstützung, die er mir gewährte, zu großem Dank verpflichtet.

Frl. M. Zieglmeier danke ich für die gewissenhafte Ausführung zahlreicher Messungen. Auch den Damen und Herren, die im Rahmen ihres Fortgeschrittenen-Praktikums mit Eifer und Interesse Beiträge zu dieser Arbeit leisteten, gilt mein Dank.

Nicht zuletzt gilt mein Dank den Mitgliedern des Arbeitskreises für das rege Interesse und die gute Zusammenarbeit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Inhaltsübersicht	11
2. Einleitung	17
2.1. Titandioxid - Bedeutung, Darstellung, Verwendung	17
2.2. Struktur und Oberfläche von TiO_2	20
2.3. Photochemie des Titandioxids	21
2.4. Problemstellung	24
2.5. Ausgangsmaterialien	26
2.6. Geräte	28
3. Reaktionen von Stickstoffverbindungen mit Titandioxid	31
3.1. Allgemeines	31
3.2. Stickstoff	36
3.2.1. Stickstoff und Titandioxid	36
3.2.2. Stickstoff und Titandioxid im wäßrigen Milieu	40
3.2.3. Stickstoff und Wasserstoff	40
3.3. Ammoniak	41
3.3.1. Wäßriger Ammoniak	41
3.3.1.1. Wäßriger Ammoniak und UV - Licht	41
3.3.1.2. Wäßriger Ammoniak und Titandioxid	42
3.3.1.2.1. Zeitabhängigkeit der UV - Bestrahlung	42
3.3.1.2.2. Konzentrationsabhängigkeit	52
3.3.1.2.3. Einwaageabhängigkeit	54

	Seite
3.3.1.2.4. Adsorptionsmechanismus	56
3.3.1.2.5. Bildungsmechanismus	59
3.3.1.2.6. Bestrahlung unter Sauerstoff und Stickstoff	62
3.3.1.2.7. Adsorptionsisotherme	63
3.3.2. Gasförmiger Ammoniak	64
3.3.2.1. Reaktion in der Gasphase	64
3.3.2.2. Reaktion in Gegenwart von Sauerstoff	66
3.3.2.3. Adsorptionsisotherme	67
3.3.2.4. Temperatur programmierte Desorption von Ammoniak	70
3.3.2.5. UV - Bestrahlung von mit NH_3 belegtem TiO_2	73
 3.4. Ammoniumsalze	 76
3.4.1. Ammoniumsalze und UV - Licht	76
3.4.2. Ammoniumsalze und TiO_2	76
3.4.3. Temperatur programmierte Desorption von mit NH_4Cl belegtem TiO_2	77
3.4.4. UV - Bestrahlung von mit NH_4Cl belegtem TiO_2	79
 3.5. Hydrazin	 81
3.5.1. Hydrazin - Dihydrochlorid	81
3.5.1.1. Hydrazin - Dihydrochlorid und UV - Licht	81
3.5.1.2. Hydrazin - Dihydrochlorid und TiO_2	81
3.5.2. Hydrazinhydrat	84
3.5.2.1. Hydrazinhydrat und UV - Licht	84
3.5.2.2. Hydrazinhydrat und TiO_2	84
3.5.2.3. Massenspektroskopische Untersuchungen	85

3.6.	Nitrit	86
3.6.1.	Nitrit und UV - Licht	86
3.6.2.	Nitrit und Titandioxid	87
3.6.2.1.	Zeitabhängigkeit	87
3.6.2.2.	Einwaageabhängigkeit	93
3.6.2.3.	Bestrahlung unter Sauerstoff und Stickstoff	94
3.6.2.4.	Adsorptionsisotherme	95
3.6.2.5.	Temperatur programmierte Desorption	97
3.6.2.6.	UV - Bestrahlung von mit KNO_2 belegtem TiO_2	97
3.7.	Nitrat	100
3.7.1.	Nitrat und UV - Licht	100
3.7.2.	Nitrat und Titandioxid	101
3.7.3.	Adsorptionsisotherme	101
3.7.4.	Reaktion mit Wasserstoff	103
3.7.4.1.	Reaktion mit Wasserstoff und TiO_2	103
3.7.4.2.	Reaktion mit Wasserstoff und TiO_2 unter UV - Licht	103
3.7.5.	Temperatur programmierte Desorption von mit KNO_3 belegtem TiO_2	104
3.7.6.	UV - Bestrahlung von mit KNO_3 belegtem TiO_2	105
3.8.	Stickstoffdioxid	107
3.8.1.	Reaktion mit TiO_2	107
3.8.2.	Temperatur programmierte Desorption von mit NO_2 belegtem TiO_2	109
3.8.3.	UV - Bestrahlung von mit NO_2 belegtem TiO_2	110
3.9.	Zusammenfassung - Diskussion	111

	Seite
4. Photochemisch belegte M/TiO₂ - Katalysatoren	117
4.1. Möglichkeiten der Metallabscheidung auf Trägermaterialien	117
4.2. Photochemische Metallabscheidung an TiO ₂	118
4.3. Experimentelles	119
4.4. Silberabscheidung an TiO₂ P 25 V	119
4.4.1. Allgemeines	119
4.4.2. Experimentelles	121
4.4.3. Adsorption von AgNO ₃ an TiO ₂ im Dunkeln	121
4.4.4. Adsorption verschiedener Silbersalze unter Stickstoff	122
4.4.4.1. Experimentelles	122
4.4.4.2. Reaktion von AgNO ₃ an TiO ₂	124
4.4.4.2.1. Reaktion von AgNO ₃ an TiO ₂ unter UV - Bestrahlung in MeOH/N ₂	124
4.4.4.2.2. Reaktion von AgNO ₃ an TiO ₂ unter UV - Bestrahlung in Wasser/N ₂	124
4.4.4.2.3. Reaktion von AgNO ₃ an TiO ₂ im Dunkeln in MeOH/N ₂	125
4.4.4.3. Reaktion von AgF an TiO ₂	126
4.4.4.3.1. Reaktion von AgF an TiO ₂ unter UV - Bestrahlung	126
4.4.4.3.2. Reaktion von AgF an TiO ₂ im Dunkeln	126
4.4.4.4. Reaktion von Ag ₂ SO ₄ an TiO ₂	128
4.4.4.4.1. Reaktion von Ag ₂ SO ₄ an TiO ₂ unter UV - Bestrahlung	128
4.4.4.4.2. Reaktion von Ag ₂ SO ₄ an TiO ₂ im Dunkeln	128
4.4.4.5. Reaktion von AgSbF ₆ an TiO ₂	130
4.4.4.5.1. Reaktion von AgSbF ₆ an TiO ₂ unter UV - Bestrahlung	130
4.4.4.5.2. Reaktion von AgSbF ₆ an TiO ₂ im Dunkeln	130
4.4.4.6. Reaktion von AgClO ₄ an TiO ₂	132
4.4.4.6.1. Reaktion von AgClO ₄ an TiO ₂ unter UV - Bestrahlung	132
4.4.4.6.2. Reaktion von AgClO ₄ an TiO ₂ im Dunkeln	132

4.4.4.7.	Reaktion von AgBF_4 an TiO_2	134
4.4.4.7.1.	Reaktion von AgBF_4 an TiO_2 unter UV - Bestrahlung	134
4.4.4.7.2.	Reaktion von AgBF_4 an TiO_2 im Dunkeln	134
4.4.4.8.	Reaktion von Ag-Lactat an TiO_2	135
4.4.4.8.1.	Reaktion von Ag-Lactat an TiO_2 unter UV - Bestrahlung	135
4.4.4.8.2.	Reaktion von Ag-Lactat an TiO_2 im Dunkeln	135
4.4.4.9.	Reaktion von AgNO_3 an TiO_2 in Abhängigkeit von der Konzentration	137
4.4.4.10.	Bestimmung der abgeschiedenen Ag- und Ag^+ -Mengen	137
4.4.4.11.	Diskussion	139
4.5.	Silberabscheidung an mit Edelmetall vorbelegtem TiO_2	141
4.5.1.	Experimentelles	141
4.5.2.	Reaktion von AgClO_4 an mit Gold belegtem TiO_2	142
4.5.3.	Reaktion von AgClO_4 an mit Platin belegtem TiO_2	143
4.5.4.	Reaktion von AgClO_4 an mit Palladium belegtem TiO_2	144
4.5.5.	Reaktion von AgClO_4 an mit Rhodium belegtem TiO_2	145
4.5.6.	Reaktion von AgClO_4 an mit Ruthenium belegtem TiO_2	146
4.5.7.	Reaktion von AgClO_4 an mit Iridium belegtem TiO_2	147
4.5.8.	Reaktion von AgClO_4 an mit Silber belegtem TiO_2	148
4.5.9.	Diskussion	149
4.6.	Zusammenfassung - Silberabscheidung	149
4.7.	Reaktion mit Edelmetall/ TiO_2 - Proben	151
4.7.1.	Oxidation von Ammoniak	151
4.7.1.1.	Experimentelles	151
4.7.1.2.	Ergebnisse	152

	Seite
4.7.2. UV - Bestrahlung von Nitrit in Gegenwart von M/TiO₂ - Katalysatoren	160
4.7.2.1. Experimentelles	160
4.7.2.2. Ergebnisse	160
 4.7.3. Zusammenhänge zwischen der Ammoniak- und Nitritbestrahlung in Gegenwart von M/TiO ₂ - Katalysatoren	 166
4.7.4. Reduktion von KNO ₃ mit Wasserstoff an Pt/TiO ₂ - Katalysatoren	167
 4.7.5. Oxidation von Methanol	 169
4.7.5.1. Reaktionsverlauf	169
4.7.5.2. Experimentelles	170
4.7.5.3. Bestrahlungszeitabhängigkeit	171
4.7.5.4. Reaktion mit M/TiO ₂ - Proben	172
4.7.5.5. Quantenausbeuten für M/TiO ₂ - Präparate bei der Methanol - Oxidation	180
4.7.5.6. Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Dauer der UV - Bestrahlung bei der photochemischen Metallabscheidung	186
 4.7.6. Reaktionen mit chloridhaltigen organischen Spezies	 187
4.7.6.1. Photochemische Zersetzung von Monochloressigsäure	187
4.7.6.1.1. Allgemeines	187
4.7.6.1.2. Experimentelles	189
4.7.6.1.3. Ergebnisse	190
4.7.6.2. Photochemische Zersetzung von Chlorethanol	204
4.7.6.2.1. Experimentelles	204
4.7.6.2.2. Ergebnisse	205

4.7.6.3.	Photochemische Zersetzung von 2-Cl-Propionsäure	210
4.7.6.3.1.	Experimentelles	210
4.7.6.3.2.	Ergebnisse	210
4.7.6.4.	Photochemische Zersetzung von 3-Cl-Propionsäure	215
4.7.6.4.1.	Experimentelles	215
4.7.6.4.2.	Ergebnisse	215
4.7.7.	Zusammenfassung und Diskussion	220
5.	Aktivitätsvergleich zwischen photochemisch und mit durch H_2 -Reduktion hergestellten M/TiO ₂ -Katalysatoren	222
5.1.	Wechselwirkungen zwischen Edelmetall und Trägermaterial	222
5.2.	Oxidation von schwefliger Säure	228
5.2.1.	Allgemeines	228
5.2.2.	Experimentelles	229
5.2.3.	Ergebnisse	229
5.2.3.1.	Katalytische Aktivität von Pd/TiO ₂ P 25 V	229
5.2.3.2.	Aktivierungsenergien für die Reaktion von SO ₂ mit Pd/TiO ₂ - Katalysatoren	232
5.3.	Cyclohexenhydrierung	236
5.3.1.	Allgemeines	236
5.3.2.	Experimentelles	236
5.3.3.	Ergebnisse	237
5.3.3.1.	Katalytische Aktivität von Pd/TiO ₂ - und Pt/TiO ₂ - Katalysatoren	237
5.3.3.2.	Temperaturabhängigkeit	240

	Seite
5.4. Cyclohexandehydrierung	241
5.4.1. Allgemeines	241
5.4.2. Experimentelles	242
5.4.3. Photochemisch hergestellte M/TiO_2 - Proben	243
5.4.3.1. Einwaageabhängigkeit	243
5.4.3.2. Alterung photochemisch hergestellter Katalysatoren	244
5.4.3.3. Mit Ruthenium belegte TiO_2 - Katalysatoren	245
5.4.3.4. Mit Iridium belegte TiO_2 - Katalysatoren	247
5.4.3.5. Mit Rhodium belegte TiO_2 - Katalysatoren	250
5.4.3.6. Mit Palladium belegte TiO_2 - Katalysatoren	253
5.4.3.7. Trägergasabhängigkeit	255
5.4.3.8. Zeitabhängigkeit	257
5.4.3.9. Multimetall - Katalysatoren	259
5.4.3.9.1. Katalysatoren mit Palladium, Platin und Rhodium	259
5.4.3.9.2. Katalysatoren mit Palladium und Silber	260
5.4.3.10. Zusammenfassung	262
5.4.4. Bei 200 oder 500°C mit Wasserstoff reduzierte M/TiO_2 - Katalysatoren	264
5.4.4.1. Mit Rhodium belegte TiO_2 - Katalysatoren	264
5.4.4.2. Mit Palladium belegte TiO_2 - Katalysatoren	266
5.4.4.3. Zusammenfassung	268
5.4.5. Bildungsraten und Aktivierungsenergien	269
 6. Charakterisierung von mit Edelmetall belegten TiO_2 - Katalysatoren	 275
 6.1. Dehydratisierung von tert.-Butanol	 275
6.1.1. Allgemeines	275
6.1.2. Experimentelles	277
6.1.3. Ergebnisse	278

	Seite
6.2. Bestimmung des isoelektrischen Punktes	283
6.2.1. Allgemeines	283
6.2.2. Experimentelles	285
6.2.3. Ergebnisse und Diskussion	286
 6.3. Oberflächenuntersuchungen	 294
 6.3.1. Bestimmung der spezifischen Oberfläche von M/TiO ₂ - Katalysatoren	 294
6.3.1.1. Allgemeines	294
6.3.1.2. Experimentelles	295
6.3.1.3. Ergebnisse	295
6.3.2. Bestimmung der aktiven Metalloberfläche von M/TiO ₂ - Katalysatoren	297
6.3.2.1. Allgemeines	297
6.3.2.2. Experimentelles	298
6.3.2.3. Ergebnisse	298
6.3.4. Bestimmung des aktiven Wasserstoffs durch Deuteriumaustausch	301
6.3.4.1. Allgemeines	301
6.3.4.2. Experimentelles	302
6.3.4.3. Ergebnisse	302
6.3.5. Desorptionsverhalten von Pt/TiO ₂ -Katalysatoren gegen Säure	305
6.3.5.1. Allgemeines	305
6.3.5.2. Experimentelles	305
6.3.5.3. Ergebnisse	305
6.3.6. UV-VIS-Reflexionsspektroskopie an M/TiO ₂ - Katalysatoren	308
6.3.6.1. Allgemeines	308
6.3.6.2. Experimentelles	310
6.3.6.3. Ergebnisse	310

	Seite
7. M/TiO_2 - Katalysatoren - Diskussion	318
8. Analytik	327
9. Literaturverzeichnis	349

1. Inhaltsübersicht

Auf der Oberfläche von TiO_2 existieren saure und basische Hydroxylgruppen, die befähigt sind im wässrigen Milieu wie auch in der Gasphase mit geeigneten Komponenten zu reagieren. Allerdings ist bei einer durchschnittlichen Besetzungsdichte von 8 OH - Gruppen pro $100 \text{ \AA}^2$ (4, 6, 239, 264) nur etwa 70% der TiO_2 - Oberfläche hydroxyliert. Die restliche "unbedeckte" Oberfläche sollte aber ebenfalls in der Lage sein mit geeigneten Teilchen in Wechselwirkung zu treten.

Auch die leeren d-Orbitale der oberflächenständigen Ti - Ionen können zur Reaktivität der TiO_2 - Oberfläche beitragen. Zwischen Titandioxid und adsorbierten Edelmetallen treten Metall - Träger - Wechselwirkungen auf, die einen großen Einfluß auf die katalytische Aktivität der Proben ausüben. Abschließend sei noch auf die Möglichkeit hingewiesen, daß TiO_2 unter UV - Bestrahlung eine Reihe von Redoxreaktionen zu katalysieren vermag.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dieser Problemstellung.

Im ersten Teil der Arbeit werden die Reaktionen von Titandioxid mit anorganischen Stickstoff - Verbindungen untersucht.

Die von Schrauzer et al. (241) postulierte photochemische Fixierung von Stickstoff an Titandioxid mit anschließender Reduktion zu Ammoniak konnte nicht bestätigt werden. Selbst eine Dotierung mit Eisen - Ionen bringt nicht den gewünschten Erfolg. Die von Schrauzer et al. (241) gefundenen Ammoniak - Mengen entstehen höchstwahrscheinlich durch Photoreduktion stickstoffhaltiger Verunreinigungen, die an TiO_2 adsorbiert sind.

Aus den gasvolumetrischen Ammoniak - Adsorptionsisothermen ergibt sich eine Chemisorption von $260 \mu\text{mol NH}_3/\text{g TiO}_2$ P 25 V bei Raumtemperatur. Mit zunehmender Reaktionstemperatur nimmt die adsorbierte NH_3 - Menge ab. Alle mit NH_3 umgesetzten Proben besitzen unabhängig von der Reaktionstemperatur einen Anteil von oxidiertem Stickstoff (N_{Ox}) von etwa $18 \mu\text{mol/g}$. Versuche mit temperatur - programmierter Desorption (TPD) ergaben, daß die Ammoniak - Desorption bei NH_3/TiO_2 - Proben bereits bei 60°C , bei $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{TiO}_2$ - Proben erst bei 165°C beginnt. Diese genauen Aussagen wurden durch eine Methode ermöglicht, bei der das sonst konstante Verhältnis der Massen 17:18 (eigentlich m/e) gegen die Desorptions - Temperatur aufgetragen wird.

Bei der UV - Bestrahlung von NH_3/TiO_2 - Präparaten wurden N_2 und NO gebildet und NH_3 desorbiert. Ebenfalls Desorption von NH_3 und Bildung von NO wurden bei der UV - Bestrahlung von $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{TiO}_2$ beobachtet.

Gasförmiges NO_2 reagiert mit Titandioxid. Die adsorbierten N_{Ox} - Mengen sind bis etwa 150°C konstant, werden mit zunehmender Reaktionstemperatur kleiner und erreichen ab 300°C wieder einen gleichbleibenden Wert. Die Zersetzung von NO_2/TiO_2 - Proben setzt bei 130°C ein (TPD - Messungen).

Als Desorptionsprodukte bei der Erwärmung von NO_2/TiO_2 -, $\text{KNO}_2/\text{TiO}_2$ - und $\text{KNO}_3/\text{TiO}_2$ - Präparaten traten NO, N_2 und O_2 auf. Die genauen Zersetzungstemperaturen wurden mit TPD bestimmt.

Bei UV - Bestrahlung von $\text{KNO}_2/\text{TiO}_2$ - Präparaten erhält man NO und N_2 . Bei $\text{KNO}_3/\text{TiO}_2$ und NO_2/TiO_2 wurde Sauerstoff noch als zusätzliches Reaktionsprodukt beobachtet.

Wie in der Gasphase, so reagiert Ammoniak auch im wäßrigen Milieu als Lewis - Base mit Titandioxid. Dieses Ergebnis konnte durch Modifizierung der TiO_2 - Oberfläche belegt werden. Die maximale Chemisorptionsmenge betrug $250 \mu\text{mol NH}_3/\text{g TiO}_2$ p 25 V.

Die wäßrigen Lösungen von NH_3 , N_2H_4 , KNO_2 und KNO_3 scheinen gegen UV - Licht (im Bereich zwischen 300 und 400 nm) stabil zu sein.

Mit TiO_2 als Photokatalysator wird NH_3 in Sauerstoff zu Nitrit und Nitrat oxidiert. Die Ausbeuten nehmen nahezu linear mit der Bestrahlungszeit zu. Durch Versuche unter N_2 und O_2 konnte ein Reaktionsmechanismus wahrscheinlich gemacht werden, bei dem Angriffe durch OH - Radikale mit anschließender H_2O - Abspaltung zu den Reaktionsprodukten führen. Das Verhältnis Nitrit zu Nitrat hängt davon ab, wie schnell gebildetes Nitrit einem weiteren Zugriff der OH - Radikale entzogen werden kann.

Die durch Bestrahlungsversuche von wäßrigen N_2H_4 -, Nitrit- und Nitratlösungen mit TiO_2 erzielten Ergebnisse wurden in ein Reaktionsschema eingearbeitet.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit mit Edelmetall belegten TiO_2 - Proben, deren katalytischer Aktivität sowie ihrer Charakterisierung.

Die photochemische Edelmetall - Abscheidung an TiO_2 wurde am Beispiel einiger Silbersalze untersucht. Die beobachteten Ergebnisse weisen auf einen Reaktionsmechanismus hin, dessen erster Schritt in einer starken Ag^+ - Adsorption besteht. Fotogenerierte Elektronen reduzieren die Mehrheit der Ag^+ - Ionen unter Bildung von Ag - Keimen. In der Folge werden adsorbierte Silberionen bevorzugt an der Ag/TiO_2 - Grenzfläche reduziert, was ein starkes Wachstum der Silberteilchen zur Folge hat. Der Abscheidungsmechanismus konnte mit UV - VIS - Reflexionsspektren bestätigt werden.

Je größer die Ausgangskonzentrationen der Silbersalz - Lösungen sind, desto mehr Ag und Ag^+ befindet sich auf der TiO_2 - Oberfläche. Auch besteht eine Abhängigkeit der Silberabscheidung vom Anion des Silbersalzes.

Durch kleine Belegungsmengen (Pt, Pd) bei photochemisch hergestellten M/TiO_2 - Proben erhöht sich die Acidität der Oberfläche merklich. So wird eine Verschiebung des isoelektrischen Punktes um fast zwei pH - Einheiten beobachtet. Mit steigendem Metallgehalt erhöht sich der IEP wieder und bewegt sich auf den Wert von unbelegtem TiO_2 P 25 V zu.

Die Säurestärke der Oberfläche steht im direkten Zusammenhang mit der Anzahl vorhandener Ti^{3+} - Ionen. Steigender Ti^{3+} - Gehalt bedeutet zunehmende Acidität der Oberfläche.

Unter dem Aspekt von Donor - und Akzeptor - Reaktionen wurden die Ergebnisse photochemisch hergestellter M/TiO_2 - Proben diskutiert.

Untersucht wurden die Reaktionen mit Ammoniak, Nitrit, Methanol und chlorhaltigen Carbonsäuren unter UV - Bestrahlung.

Die Wechselwirkung zwischen TiO_2 und Edelmetall scheint bei kleinen Metallteilchen am größten zu sein. Eine experimentelle Bestätigung wurde durch die gemessenen Aktivitätskurven erhalten. Vorwiegend bei kleinen Metallbelegungen beobachtet man Aktivitätsmaxima.

Die katalytische Aktivität von photochemisch hergestellten und von bei 200 und 500°C mit Wasserstoff reduzierten M/TiO_2 - Katalysatoren wurde verglichen. Als Testreaktionen dienten die SO_2 - Oxidation, die Cyclohexenhydrierung und die Cyclohexandehydrierung.

SMSI - Katalysatoren (bei 500°C reduziert) zeigen bei der Reaktion mit Cyclohexan eine geringe Aktivität sowohl bei der Hydrierung zu Methan als auch bei der Dehydrierung zu Benzol, während photochemisch und bei 200°C reduzierte M/TiO_2 - Proben annähernd gleich hohe Aktivität aufweisen.

Unterschiedliche Aktivierungsenergien bei der SO_2 - Oxidation wurden mit den verschiedenen Ti^{3+} - Mengen der jeweiligen Katalysatoren erklärt.

Es wurde versucht die verwendeten M/TiO_2 - Katalysatoren chemisch und physikalisch zu charakterisieren.

Der aktive Wasserstoff wurde durch Deuteriumaustausch bestimmt.

Die Oxidationsstufe des Edelmetalls (bei Pt/TiO_2 - Katalysatoren) wurde untersucht (Desorptionsverhalten gegen Säure).

Bei der Dehydratisierung von tert. - Butanol wurde ein erster Hinweis auf die veränderte Oberflächen - Acidität bei M/TiO_2 - Proben erhalten.

Oberflächenmessungen ergaben, daß nur bei SMSI - Proben aufgrund der Herstellungsart die spezifische Oberfläche um etwa 10% zurückgeht.

Die aktive Metalloberfläche, die durch CO - Adsorption bestimmt wurde, ist bei photochemisch und bei 200°C in H₂ hergestellten Pd/TiO₂ - Katalysatoren etwa gleich groß. Bei den SMSI - Präparaten ist sie deutlich kleiner.

Versuche mit Multimetallkatalysatoren ergaben, daß sich die katalytische Aktivität der Proben oft aus den Einzelaktivitäten zusammensetzt.

Mit Hilfe der UV - VIS - Reflexionsspektroskopie wurde ein Zusammenhang zwischen Remission und der Belegungsmenge von M/TiO₂ - Präparaten aufgestellt, der ihre Charakterisierung hinsichtlich des Metallgehalts erleichtern kann.

2. Einleitung

2.1. Titandioxid - Bedeutung, Darstellung, Verwendung

Als W. Gregor 1791 aus einem in Cornwall gefundenen magnetischen Sand zum ersten Mal die Verbindung TiO_2 isolierte, konnte er nicht ahnen, daß er damit das für uns wichtigste Weißpigment entdeckt hatte.

1980 betrug der Titandioxidanteil an der Weißpigment - Produktion über 77% (1); (Gesamtproduktion $2,6 \cdot 10^6$ t). Titandioxid zeichnet sich in der Gruppe der Weißpigmente durch die höchste Brechzahl sowie die kleinste Teilchengröße aus. So besitzt Rutil eine Brechzahl von 2,80 (Anatas 2,55) und eine optimale Teilchengröße von 0,19 um (0,24). Diese Eigenschaften sind nötig, um ein maximales Deck - bzw. Aufhellvermögen zu erreichen. Die mit TiO_2 - Pigmenten erzielbaren Effekte können mit keinem anderen Weißpigment erreicht werden.

Zur Herstellung von TiO_2 - Pigmenten dienen heute zwei Verfahren: das ältere Sulfat - und das neuere Chlorid - Verfahren.

Beim Sulfatverfahren geht man von Ilmenit oder Titanschlacke aus, also relativ billigen Materialien. Die nach der Reaktion mit Schwefelsäure als Nebenprodukte anfallende Dünnsäure sowie das Eisensulfatheptahydrat werden in zunehmendem Maße aufgearbeitet. So kann die in der Vergangenheit verklappte Dünnsäure in speziellen Kesseln auf 65% aufkonzentriert werden und das Eisensulfatheptahydrat zu Eisenoxid (Zementindustrie) und SO_2 ($-\text{H}_2\text{SO}_4$) gespalten werden. Auf diesem

Wege wird die Verschmutzung der Umwelt erheblich reduziert. Ausgangspunkt des Chlorid - Verfahrens sind die teureren Rutilerze mit einem TiO_2 - Gehalt von ca. 96 Prozent. Nach Reaktion mit Koks und Chlor wird das entstandene Tiantetrachlorid durch Destillation gereinigt und anschließend mit reinem Sauerstoff zu TiO_2 verbrannt. Das bei der Verbrennung anfallende Chlor wird in flüssigem Trichlorethylen adsorbiert, vom Lösungsmittel wieder abgetrennt und in den das Verfahren einleitenden Chlorierungsprozeß zurückgeführt. Das Chlorid - Verfahren ergibt mit geringerem Aufwand das reinere Produkt; ein Vorteil des Sulfat - Verfahrens dagegen besteht darin, daß es mit dem billigeren Ausgangsstoff betrieben werden kann.

Verwendung finden TiO_2 - Pigmente aufgrund ihres hohen Deck - und Aufhellvermögens sowie ihrer chemischen Stabilität und Unbedenklichkeit in zahlreichen Gebieten. So gehen in West - Europa 64% der TiO_2 - Produktion in Lacke und andere Beschichtungsstoffe, 19% in die Kunststoffindustrie und 8% in die Papierindustrie. Weitere Abnehmer sind die Kosmetik-, Baustoff- und Keramikindustrie. Es gibt kaum einen weiß gefärbten Gegenstand in unserem täglichen Gebrauch, der nicht TiO_2 - Pigmente enthält.

Ein großer Teil wissenschaftlicher Arbeiten befaßt sich in den letzten Jahren mit den photochemischen und photoelektrochemischen Eigenschaften von Titandioxid.

So steht vor allem die Photolyse von Wasser an TiO_2 - Einkristallen als auch an kolloidalem TiO_2 im Mittelpunkt des Interesses (191 - 199).

Eine andere Anwendung findet TiO_2 als Adsorptionsreagenz für Uran aus Oberflächenwässern (200 - 208).

Auf den erst seit einigen Jahren bekannten SMSI - Zustand (strong - metal - support - interaction) konzentriert sich im Augenblick die Forschung. Edelmetalle auf TiO_2 - Träger weisen anomale katalytische und anomale Chemisorptions - Eigenschaften auf, wenn die Reduktion des Metalls bei 500°C oder höher erfolgte (20 - 49, 140 - 158).

Schon dieser kurze Abriß beweist die Vielfältigkeit von Titandioxid.

2.2.Struktur und Oberfläche von Titandioxid

In den drei TiO_2 - Modifikationen (Rutil, Anatas und Brookit) ist das Ti^{4+} -Ion verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffionen umgeben. Jedem Sauerstoffion sind drei Titanionen benachbart, die ein annähernd gleichseitiges Dreieck um das Sauerstoffion bilden.

Beim Rutil ist jedes Oktaeder über zwei Kanten verknüpft, beim Brookit über drei Kanten und beim Anatas ist jedes Oktaeder über vier Kanten mit vier weiteren Oktaedern verbunden.

Entsprechend der Volmer'schen Regel, nach der sich zuerst die weniger dichte Modifikation bildet, entsteht bei der Herstellung zunächst meistens Anatas, der durch Erhitzen auf 800°C in Rutil übergeführt werden kann. (Anatas $3,9 \text{ g/cm}^3$, Brookit $4,1 \text{ g/cm}^3$, Rutil $4,2 \text{ g/cm}^3$).

Gemäß der dritten Pauling'schen Regel (je weniger gemeinsame Kanten im Kristallverband vorhanden sind, desto stabiler ist das System) sollte Anatas die weniger stabile und Rutil die stabile Modifikation sein.

Aus diesem Grund versucht die Technik vorwiegend TiO_2 in der Rutil - Modifikation herzustellen.

An der Oberfläche eines Festkörpers ist die periodisch wiederkehrende Anordnung der Gitterbausteine unterbrochen. Die Valenzen der dort befindlichen Ionen und Atome sind nicht abgesättigt und zeigen deshalb die Tendenz, weitere Teilchen anzulagern. Da für die Absättigung der Valenzen vorwiegend Wasser und Sauerstoff in Frage kommen, besitzen die meisten Oxide in Folge einer dissoziativen Chemisorption des Wassers Oberflächenhydroxylgruppen. Bei TiO_2 entstehen zwei unter-

schiedlich koordinierte OH - Gruppen. Die zweifach koordinierten OH - Gruppen sind sauer, die einfach koordinierten basisch.

Durch chemische Untersuchungen konnte die Existenz sowohl basischer als auch saurer OH - Gruppen bestätigt werden (3 - 11).

Der weitgehend amphotere Charakter der TiO_2 - Oberfläche läßt sich auch über den isoelektrischen Punkt ermitteln, der bei TiO_2 P 25 V bei 6,8 liegt.

Bei infrarotspektroskopischen Untersuchungen konnten je nach Vorbehandlung zwei Absorptionsbanden bei etwa 3715 cm^{-1} (basisch) und 3675 cm^{-1} (sauer) beobachtet werden (12 - 19). Auch konnte die Gesamtmenge aller oberflächenständigen OH - Gruppen mittels H/D - Austausch ermittelt werden.

2.3.Photochemie des Titandioxids

Eine wichtige Eigenschaft des Titandioxids ist seine elektrische Leitfähigkeit, die sich anhand des Bändermodells anschaulich erklären läßt.

TiO_2 ist eine nichtstöchiometrische Verbindung mit Sauerstoffunterschuß, seine Formel wird exakt als TiO_{2-x} ($x < 0,05$) wiedergegeben. Das Ladungsdefizit wird durch überschüssige Elektronen ausgeglichen, die sich auf sogenannten Donorniveaus befinden. Diese Donorniveaus können entweder durch Ti^{3+} - Ionen oder durch Elektronen auf Anionenleerstellen beschrieben werden. Durch den geringen Abstand dieser Donorniveaus vom Leitungsband ($0,1 - 0,2 \text{ eV}$) läßt sich die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur erklären. Die Elektronen können durch geringe thermische Anregung ins Leitungsband promovieren.

Will man allerdings Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband anheben, benötigt man Licht entsprechender Energie. Die Bandlücke zwischen Valenzband und Leitungsband beträgt ca. 3,2 eV beim Anatas und ca. 3,0 eV beim Rutil. Wird Licht mit einer Wellenlänge kleiner als die Absorptionskante (ca. 385 nm und 410 nm) eingestrahlt, so werden Elektronen ins Leitungsband gehoben. Die dabei im Valenzband erzeugten Defektelektronen besitzen eine starke Oxidationskraft. In Gegenwart geeigneter Reaktionspartner können nun Oxidations- und Reduktionsreaktionen ablaufen. In Abbildung 2.1. ist der Ablauf möglicher Oberflächenphoto-reaktionen dargestellt.

Schema für Photoreaktionen an Halbleiteroberflächen

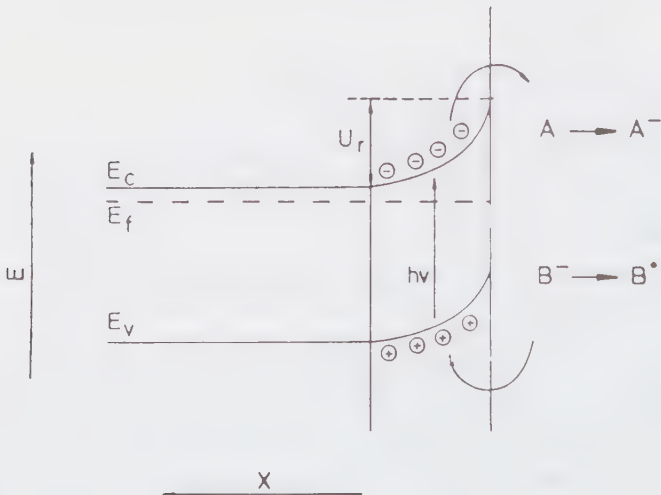


Abb. 2.1. E_c untere Kante des Leitungsbandes
 E_v obere Kante des Valenzbandes
 E_f Fermi-niveau, U_r Bandverbiegung an der Oberfläche
 A und B Reaktionspartner an der Oberfläche
 X senkrechter Abstand von der Oberfläche
 E Energie der Elektronen

Bei einem n - Halbleiter wie Titandioxid sind die Energiebänder zur Oberfläche hin verbogen. Die Verbiegung der Bänder ist eine Folge von Oberflächenzuständen (surface states). Diese befinden sich in der verbotenen Zone zwischen Valenz- und Leitungsband.

Oberflächenzustände können durch den Abbruch der Gitterperiodizität oder durch Adsorption von Fremdatomen bzw. -ionen an ungesättigten Valenzen der Oberfläche entstehen.

Überschüssige Elektronen, die an die Oberfläche gelangen, können nun dort in Oberflächenzuständen gespeichert werden. Dies führt zur Ausbildung einer negativen Oberflächenladung und einer positiven Raumladung im Inneren des Kristalls. Als Folge dieser negativen Oberflächenladung werden weitere Elektronen im Valenzband von der Oberfläche abgestoßen und wandern ins Innere des Halbleiters. Dies führt zu einer Verarmung an Ladungsträgern in der Randschicht und weiter zu einer Verbiegung der Energiebänder.

Korrekt betrachtet, handelt es sich hierbei um eine Bandabiegung und nicht um eine Bandaufbiegung, da die Bandkanten von Valenz- und Leitungsband an der Oberfläche festliegen und die Energiebänder im Inneren des Halbleiters im Vergleich zur Oberfläche abgesenkt werden.

Sind im unbelichteten Zustand die Bänder gebogen, und werden durch Lichteinwirkung Elektronen ins Leitungsband gehoben, unter gleichzeitiger Bildung von Defektelektronen im Valenzband, so tritt durch das in der Randschicht des Halbleiters bestehende elektrische Feld eine Trennung der Elektronen - Defektelektronen - Paare ein. Die Elektronen wandern ins Innere, die Defektelektronen nach außen. Diese können dann als Oxidationsmittel wirken. In der Folge wird das negative Potential der Oberfläche abgebaut.

Nachfolgend ein Überblick über die wesentlichen Photooxidations- und -reduktionsreaktionen an TiO_2 .

Neben der Reaktion mit Alkoholen (130, 212 - 218), Cyanid (219 - 222), Chloressigsäure (102, 130, 131, 135), Halogeniden (223 - 227), Stickstoffmonoxid (228, 229, 230) und Kohlenmonoxid (230 - 233) wurde auch die Reduktion von Stickstoff (89, 92, 94, 95, 209, 210, 211, 241 - 243) sowie die Hydrierung und Dehydrierung organischer Spezies (234, 235) beschrieben. Durch die Photoreduktion von Edelmetallen an TiO_2 entstehen Katalysatoren mit neuen spezifischen Eigenschaften (38, 72, 113 - 115, 236).

2.4. Problemstellung

Die Chemie des Titandioxids wird durch zwei unterschiedliche Reaktionstypen charakterisiert.

Einerseits lassen sich durch UV - Bestrahlung eine Vielzahl von Redoxreaktionen katalysieren, andererseits kann die Oberfläche von TiO_2 mit seinen sauren und basischen OH - Gruppen spezifisch mit Reaktionspartnern wechselwirken.

Die vorliegende Arbeit zeigt ausgesuchte Beispiele für beide Reaktionstypen.

So war literaturkundig, daß Stickstoff mit Titandioxid unter UV - Bestrahlung Ammoniak ergeben soll (241 - 243). Gleichzeitig soll Ammoniak unter den gleichen Bedingungen aber oxidiert werden (70).

Anliegen dieser Arbeit war, Klarheit in die widersprüchlichen Literaturergebnisse zu bringen.

Zusätzlich wurde eine Anzahl von anorganischen Stickstoffverbindungen in Reaktion mit TiO_2 gebracht.

Ziel war es, ein Schema für die photochemische Reaktion von anorganischen Stickstoffverbindungen mit TiO_2 aufzustellen sowie Reaktionsmechanismen zu klären.

Der zweite Teil der Arbeit befaßt sich mit katalytischen Eigenschaften von mit Edelmetall belegtem TiO_2 P 25 V. Mit einer von Stadler entwickelten Methode (72), die als photochemische Metallabscheidung bezeichnet wird, kann man Edelmetall - TiO_2 - Präparate mit noch nicht vollständig bekannten Eigenschaften herstellen.

Unter dem Aspekt des SMSI- Zustandes sollte eine Charakterisierung der photochemisch hergestellten M/TiO_2 - Proben vorgenommen werden.

Es wurden die katalytischen und photochemischen Eigenschaften im Vergleich zu den mit Wasserstoff reduzierten (200° und 500°C) Präparaten untersucht.

Reaktionen im wäßrigen Milieu ebenso wie in der Gasphase wurden als Testreaktionen ausgewählt.

Eine weitere Charakterisierung der unterschiedlich hergestellten M/TiO_2 - Proben erfolgte durch spezielle Oberflächenreaktionen.

2.5. Ausgangsmaterialien

Für die Untersuchungen wurden folgende Präparate mit den in Tabelle 2.1. stehenden Eigenschaften verwendet.

Tabelle 2.1. TiO_2 - Präparate

Bezeichnung	spezif. Oberfl. m^2/g	$\mu\text{mol OH-Gruppen/g}$	% Anatas
P 25 I	56	440	90-95
P 25 II	39	290	
P 25 III	61	440	80
P 25 IV	44	490	75
P 25 V	46	490	65
Anatas Sol	200	1450	100
UEB	160	--	100
Bayer Anatas	8	--	100
Bayer Rutil	5	--	0
Bayer Ru-F	8	--	0
Rutil CL/D 391	17	165	0
PON 144	91	1070	0
Rutil 6	26	210	0

Die Präparate der Bezeichnung P 25 wurden von der Firma Degussa durch Flammenhydrolyse aus Titan-tetrachlorid hergestellt. Die römischen Ziffern bezeichnen Lieferungen aus verschiedenen Jahren.

Anatas - Sol wurde durch Fällung eines salzsauren Sols der Fa. Bayer mit NaHCO_3 gewonnen.

Rutil CL/D 391 stammte von der Fa. British Titan Products und wurde dampfhydrolytisch aus TiCl_4 hergestellt.

PON 144 entstand durch Hydrolyse von TiOSO_4 (Sulfat - Prozeß der Fa. Bayer).

Rutil 6 wurde von H. Miller (50) durch Hydrolyse aus TiCl_4 mit siedendem H_2O gewonnen.

Das von der Fa. Uranerzbergbau GmbH zur Verfügung gestellte Präparat, UEB - Titanoxihydrat, wurde durch Hydrolyse von TiOSO_4 hergestellt.

Die von der Fa. Bayer gelieferten Präparate Bayer A, Bayer Ru und Bayer Ru-F entstanden durch TiOSO_4 - Hydrolyse, wobei Ru-F zusätzlich mit einem organischen Polyether behandelt wurde.

Alle verwendeten Chemikalien waren analysenreine Substanzen der Firmen Merck und Fluka. Die verwendeten Gase waren nachgereinigte Produkte der Fa. Linde.

2.6. Geräte

Als UV - Lichtquelle dienten Quecksilber - Hochdrucklampen der Fa. Original Hanau Heraeus mit der Bezeichnung Q 81, deren wichtigsten Spektrallinien nachfolgend aufgeführt sind:

Wellenlängen in nm	relative Intensitäten
297	18
302	33
313	71
366	100
405/08	37
436	56
546	77
577/79	71

Die Bestrahlungen erfolgten in einer 50·50·50 cm großen, innen mit selbstklebender Aluminiumfolie ausgekleideten, verschließbaren Kiste. Darin fest montiert waren eine (zwei) Quecksilberhochdrucklampe(n) und zwei (vier) Magnetrührer mit konstanter Rührgeschwindigkeit. Es war also möglich alle Bestrahlungen unter gleichen Bedingungen durchzuführen. So garantierte die Fixierung der UV - Lampen einen stets reproduzierbaren Abstand zwischen Lichtquelle und Reaktionsgefäß. Für die Entlüftung sorgte ein Ventilator, der sich in der Kastendecke befand. Die Zuluft strömte durch verschiedene Öffnungen in den Kasten. Auf diese Weise wurde sowohl das durch UV - Strahlung gebildete Ozon abgezogen als auch die Innentemperatur konstant auf 35°C gehalten.

Als weitere Strahlungsquelle diente eine Quecksilber - Tauchlampe TQ 150 Z2 der gleichen Firma. Auch hier lag das Intensitäts - Maximum bei 366 nm.

Als Quelle für sichtbares Licht wurde eine Reflektorlampe (Tageslichtlampe, 100 Watt) der Fa. Lindner verwendet.

Die photometrischen Bestimmungen wurden an einem Spektralphotometer der Fa. Perkin - Elmer (Typ 555) durchgeführt. Reflexionsspektren wurden mit einem entsprechendem Zusatzgerät (Ulbricht Kugel) der selben Firma aufgenommen.

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden an einem Gerät der Fa. Perkin - Elmer, Typ Sigma 3B, durchgeführt.

IR - Spektren wurden mit einem Spektrometer vom Typ 421 der Fa. Perkin - Elmer angefertigt.

Die Aufnahme von massenspektroskopischen Daten erfolgte an einem Quadrupol - Massenspektrometer vom Typ Q 200 der Fa. Leybold.

Potentiometrische Chloridtitrationen wurden mit einem Titrierautomaten, ph - Meter 26, der Firma Radiometer Kopenhagen ausgeführt. Sonstige Titrationen wurden mit Mikrobüretten der Fa. Ströhlein vorgenommen.

Die spezifischen Oberflächen wurden mit dem Areameter der Fa. Ströhlein gemessen. Es handelt sich dabei um N_2 - Adsorption bei 77 K nach einer 1-Punkt-Methode. Der Platzbedarf der N_2 - Moleküle wird dabei mit $16,2 \text{ \AA}^2$ angenommen.

Die Gasadsorptions - Isothermen wurden in einer gasvolumetrischen Apparatur aufgenommen.

Die meisten Verbindungen wurden spektralphotometrisch bestimmt. Der Meßbereich und die Nachweisgrenzen sind ebenso wie die genauen Arbeitsvorschriften im Kapitel Analytik zu finden. Alle Versuche wurden in Duranglasgefäßen durchgeführt, die Wellenlängen kleiner 270 nm herausfilterten.

Abb. 2.2. zeigt das UV-VIS-Spektrum eines Duranglases.

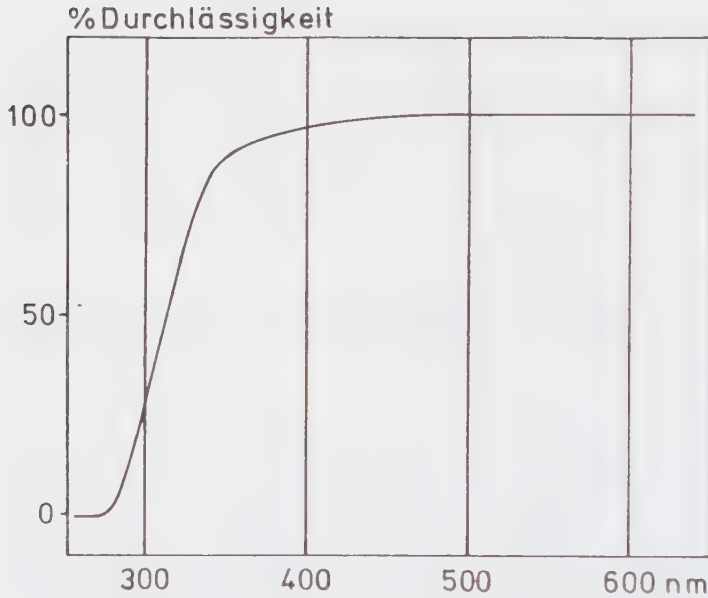


Abb. 2.2. UV-VIS-Spektrum von Duranglas, das bei allen Bestrahlungsversuchen verwendet wurde (Reaktionskolben).

3. Reaktionen von Stickstoffverbindungen mit Titandioxid

3.1. Allgemeines

Stickstoffverbindungen sind aufgrund ihrer Verwendung als Düngemittel von besonderer Bedeutung. So ist es nicht verwunderlich, daß bereits zu Beginn unseres Jahrhunderts Versuche mit Licht und stickstoffhaltigen Stoffen durchgeführt wurden.

Schon 1913 ließ O. Baudisch (51, 52) Licht und Sauerstoff auf Ammoniak einwirken und erhielt dabei HNO_2 . In den folgenden Jahren bestrahlten mehrere Forschergruppen Ammoniak mit dem Licht einer Quecksilberlampe. Dabei fanden einige Wasserstoff und Stickstoff (53 - 57, 80) andere dagegen noch Hydrazin (58, 59), das aber seinerseits in NH_3 , N_2 und H_2 zerfallen soll (60, 61).

H.E. Bacon et al. (62) konnten 1934 beim Bestrahlen eines Ammoniak - Sauerstoff - Gemisches mit UV - Licht, Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniumnitrat nachweisen. Gebildetes Ammoniumnitrit zerfiel in Stickstoff und Wasser.

1970 ermittelten G. Petriconi et al. (81) bei der UV - Bestrahlung von NH_4NO_3 folgende Reaktionsprodukte: NO_2^- , N_2 , N_2O , NO und NO_2 .

Bei der Bestrahlung von wäßrigem Ammoniak fand G. Gopala Rao (63) nur Nitrit; L. Farkas (64) beobachtete dagegen keine Zersetzung der Lösung.

Die Bestrahlung von NH_4Cl - Lösungen lieferte ebenfalls nur Nitrit (65, 66).

Keine einhellige Meinung besteht auch über die Oxidation von NH_3 an Titandioxid.

So erhielten J.E. Germain et al. (67) bei 360°C NO , N_2 und N_2O .

Die Analyse der Gasphase nach einer UV - Bestrahlung mit NH_3 und O_2 an Anatas ergab N_2O und N_2 (68, 69, 83). H. Lerner (70) fand Nitrit und Nitrat auf der Oberfläche gebunden.

In wäßriger ammoniakalischer Lösung suspendiertes TiO_2 soll unter UV - Licht Nitrit produzieren (63, 71). K.H. Stadler (72) fand Nitrit, Nitrat und in Spuren Hydrazin. K. Tamaru et al. (82) verwendeten als Photokatalysator $\text{RuO}_2\text{-NiO-SrTiO}_3$ und beobachteten eine Zersetzung des eingesetzten Ammoniaks in N_2 und H_2 .

Wird eine Suspension aus NH_4Cl und TiO_2 bestrahlt, so soll Nitrit entstehen (65).

Y. Oosawa (84) isolierte als Reaktionsprodukte N_2 , H_2 und NH_3 bei der Bestrahlung von N_2H_4 - und $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2 \text{HCl}$ - Lösungen mit einem Pt/TiO_2 - Katalysator. Bei Verwendung von unbelegtem TiO_2 (Anatas) lief die Reaktion nicht ab.

Der gleiche Autor (85) konnte aber mit Anatas eine photochemische Zersetzung von $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ in wäßriger Lösung in N_2 , N_2O und NH_3 beobachten. Eine zusätzliche Bildung von Wasserstoff erreichte er durch die Verwendung eines Pt/TiO_2 - Katalysators.

Azid - Ionen reagieren mit Pt/TiO_2 unter UV - Bestrahlung zu NH_3 und N_2 sowie zu geringen Mengen von N_2O und Nitrat. Ohne Edelmetallbelegung läuft die Reaktion nicht ab (86, 87).

Schon 1941 wurde berichtet, daß in der Erde befindliches TiO_2 die Geschwindigkeit der Stickstofffixierung unter Sonnenlicht erhöhen soll (88). Längere Zeit wurden in diese Richtung keine Versuche mehr unternommen. Als 1977 Schrauzer et al. (241 - 243) die photochemische Stickstofffixierung an TiO_2 mit anschließender Reduktion zu NH_3 gelungen schien, war dies der Anlaß zu einer großangelegten Suche nach Möglichkeiten Stickstoff photochemisch in Ammoniak umzuwandeln.

So berichtet Bickley (89) über die Bildung von OH - Radikalen bei der Bestrahlung von TiO_2 mit UV - Licht. Die OH - Radikale dimerisieren und sollen mit N_2 zu NO reagieren.

Burch und Flambard (90) beobachteten die Adsorption von N_2 an mit Wasserstoff bei 500°C reduzierten TiO_2 . Sie vermuteten, daß die Chemisorption über Ti^{3+} - Plätze abläuft.

Ebenfalls anomales Verhalten zeigten Rh/TiO_2 - Präparate, die bei 500°C mit H_2 reduziert wurden. Nach der Reduktion wurden N_2 - Moleküle an metallischem Rhodium chemisorbiert (91).

Eine Reduktion von N_2 zu NH_3 gelang Fujishima (92) bei der Bestrahlung von mit Stickstoff gesättigtem Wasser und TiO_2 . Die Ausbeuten an Ammoniak waren allerdings sehr gering.

Miyama et al. (93) erreichten mit einer ähnlichen Versuchsanordnung ebenfalls nur wenige $\mu\text{mol NH}_3$. Eine leichte Ausbeutesteigerung erzielten sie durch die Verwendung eines Pt/TiO_2 - Katalysators.

Selbst durch die Verwendung eines $\text{RuO}_2\text{-NiO-SrTiO}_3$ - Katalysators konnten die NH_3 - Ausbeuten nicht gesteigert werden (82).

Weitere Versuche aus N_2 mit TiO_2 Ammoniak zu produzieren wurden unter (94, 95, 209 - 211) beschrieben.

Die elektrochemische Reduktion von N_2 zu NH_3 in 6m NaOH wurde von Schiavello et al. beschrieben (96).

Grayer und Halmann (97) reduzierten N_2 elektrochemisch an einer TiO_2 - Photoanode zu Ammoniak. Bei Wiederholungsversuchen (98) entdeckten sie, daß die gebildeten Ammoniak - Mengen durch Reduktion aus N - haltigen Verunreinigungen der Elektrolytlösung entstanden waren.

Schiavello et al. (99 - 101) produzierten in einem Fließbettreaktor an $Fe^{3+}/TiO_2/Al_2O_3$ - Katalysatoren im Stickstoff- und Wasserdampfstrom Ammoniak in μmol Mengen.

R. Müller (102) kam in seinen Versuchen zu dem Ergebnis, daß TiO_2 nicht in der Lage ist N_2 photochemisch zu NH_3 zu reduzieren. Für die geringen Ammoniak - Mengen anderer Autoren machte er N - haltige Verunreinigungen an TiO_2 verantwortlich, die bei UV - Bestrahlung zu NH_3 reduziert würden.

Adsorbiertes Stickstoffmonoxid reagiert mit TiO_2 bei UV - Bestrahlung mit Desorption und Bildung von N_2O und wenig N_2 (73, 75).

Tamura et al. (74) fanden bei der photochemischen Reaktion von NO mit TiO_2 in wäßriger Lösung als Reaktionsprodukte NH_3 , N_2H_4 und Nitrat. Die Bildung von Nitrat ist dabei um ein vielfaches größer als die von Ammoniak.

Nicht vergessen werden darf bei dieser Aufzählung die Reaktion von NO mit NH_3 an Vanadium oder Vanadium - Titandioxidkatalysatoren, die Stickstoff und Wasser ergeben (76, 77). Diese Reaktion dient zur Eliminierung von Stickoxiden aus Rauchgasen.

Von NO_2 ist bekannt, daß es an reduziertem TiO_2 adsorbiert und nach Sauerstoffübertragung auf den Festkörper als NO desorbiert wird. Auf fast perfekten Rutil - Oberflächen kann NO_2 chemisorbiert werden (78). OH - Radikale, die bei der Bestrahlung von TiO_2 entstehen, sollen mit NO bzw. NO_2 unter Bildung von HNO_2 und HNO_3 reagieren (79).

Bei der Bestrahlung einer KNO_2 - Lösung in Methanol fand O. Baudisch (52) KNO_3 in großen Mengen sowie Ammoniak. Wird mit TiO_2 als Photokatalysator gearbeitet, so entsteht unter O_2 als Produkt Nitrat (103). Halmann und Zuckerman (104) fanden bei der gleichen Reaktion nur Ammoniak.

Über das Nitration wird berichtet, daß es bei Bestrahlung mit Sonnenlicht in Nitrit und Sauerstoff zerfällt (52, 109). Gopala Rao (105) fand, daß der Zerfall im alkalischen Milieu schneller abläuft.

In Gegenwart eines geeigneten Reduktionsmittels wie Methanol wird Nitrat durch UV - Licht der Wellenlänge 300 nm angeregt und zerfällt unter CH_2O - Bildung in Nitrit (106).

Andere Autoren glauben, daß das angeregte Nitrat mit Wasser unter Bildung von OH - Radikalen reagiert (107).

Die elektrochemische Reduktion von HNO_3 ergibt als Produkte NH_3 , NO , NO_2^- , NH_2OH oder H_2 je nach Elektrodenmaterial (108).

Durch UV - Licht wird KNO_3 an TiO_2 in Lösung zu Nitrit reduziert (65).

Man erkennt aus den teilweise widersprüchlichen Aussagen der Autoren, daß die Vorgänge in dem Bereich noch nicht geklärt sind.

Im folgenden werden die Reaktionen der jeweiligen Stickstoffverbindungen mit TiO_2 unter UV - Licht untersucht.

3.2. Stickstoff

3.2.1. Stickstoff und Titandioxid

Wie bereits im letzten Kapitel ausführlich dargelegt, untersuchten mehrere Forschungsgruppen (241 - 243, 82, 92 - 102) die photochemische Bildung von Ammoniak aus Stickstoff an Titandioxid. Keine der Gruppen konnte jedoch größere Umsätze erzielen. Die NH_3 - Mengen bewegten sich zwischen 1 und 4 μmol pro Einwaage. Je nach Gehalt an stickstoffhaltigen Verunreinigungen könnten die gemessenen NH_3 - Werte aus der photochemischen Reduktion der jeweiligen Verunreinigungen stammen. Eine Kontamination der Proben durch die Atmosphäre, dem Wasser oder durch Chemikalien könnte sogar noch während des Versuchs auftreten.

Für die Versuche zur Photoreduktion von adsorbiertem N_2 an TiO_2 wurde die Festbett - Reaktion im geschlossenen Kolben gewählt. Die Versuche wurden ähnlich denen von Schrauzer (241) durchgeführt.

Als Reaktionsgefäße dienten 50 ml-Rundkolben aus Duranglas mit teflon-ummantelten Schliffkernen. Die fettfreie Anordnung wurde gewählt, da viele Autoren von Verunreinigungen des TiO_2 durch Schliff Fett berichten, die zur Photoreduktion führen (10, 237 - 240).

Während der Reaktion ist es von großer Bedeutung, daß alle Partikel des Katalysators gleichmäßig der Strahlung ausgesetzt werden und daß ein Austausch adsorbierter Moleküle mit der Gasatmosphäre im Kolben stattfinden kann. Deshalb wurden die Proben mit einem glas-ummantelten Rührkern umgewälzt.

In zwei mit Stickstoff gespülten Kolben wurden je 0,5 g

Probensubstanz eingewogen. Einer der Kolben wurde mit Alufolie umhüllt, der andere in 10 cm Abstand von einer UV - Lampe befestigt. Zu gleicher Zeit wurden die Rührmotoren für beide Kolben sowie die Lichtquelle eingeschaltet.

Nach der jeweiligen Bestrahlungsdauer (1 - 100 h) wurden die Geräte ausgeschaltet und die Probensubstanz mit 10 ml 0,01n HCl versetzt. Nach mindestens zweiminütigem Rühren wurden die erhaltenen Suspensionen mittels Membranfilter abgesaugt und 5 ml davon für die Indophenolmethode verwandt (s. Kapitel Analytik).

Die Aufarbeitung der mit Alufolie umwickelten Proben (=Blindproben) erfolgte parallel zu den bestrahlten Proben, um den Fehler durch Ammoniak, der sich in der Laborluft befand, möglichst klein zu halten. Dies war notwendig geworden, nachdem festgestellt wurde, daß je nach Zeit und Ort zwischen 15 und 115 nmol NH_3 pro Liter Laborluft enthalten sind, d.h. eine 20 - 150 mal höhere Konzentration an NH_3 als in der Atmosphäre. Der NH_3 - Gehalt im Wasser störte nicht, da die photometrische Ammoniakbestimmung immer gegen die Referenz erfolgte (s. Kapitel Analytik).

Die Durchführung der Untersuchungen zur Photoreduktion von adsorbiertem Stickstoff erfolgte an ausgesuchten TiO_2 - Materialien:

TiO_2 P 25 V, Bayer Rutil, Bayer Anatas und UEB - Titanoxyhydrat. Bei diesen Proben handelt es sich um reine Anatas- oder Rutil-Modifikationen sowie um ein Präparat mit Rutil- und Anatas-Anteilen. Die spezifischen Oberflächen variierten je nach Präparat zwischen 5 und 160 m^2/g .

TiO_2 P 25 V wurde außerdem mit einer Reihe von Metallsalzen dotiert, um die Photoaktivität zu erhöhen (63, 101). Im Einzelnen waren dies:

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$,

$(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, YbCl_3 , LaCl_3 , EuCl_3 , $\text{Tb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $\text{NdCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, ErCl_3 und YCl_3 .

Die Dotierung erfolgte durch Imprägnierung mit einer wäßrigen Lösung und anschließendem Erhitzen des getrockneten Pulvers während 1 Stunde auf 860°C . Die spezifischen Oberflächen gingen bei der Temperatur - Behandlung drastisch zurück.

Die Belegungsmengen betrugen für alle Metallsalze 25 μmol , in manchen Fällen auch 50 und 100 μmol pro Gramm TiO_2 P 25 V.

Bei keiner der untersuchten Proben konnte nach UV - Bestrahlung eine NH_3 - Zunahme gemessen werden. Im Gegenteil, die meisten Proben hatten nach UV - Bestrahlung eine etwas geringere NH_3 - Menge aufzuweisen als die entsprechenden Blindproben (im Bereich von einigen hundert nmol).

Die Dotierung mit Fe^{3+} , wie sie von Schrauzer (241) und Schiavello (101) beschrieben wurde, hatte den gleichen Effekt wie die Belegung mit den übrigen Metallsalzen, nämlich keinen!

Wie kann man die Diskrepanz zu den Literaturergebnissen erklären, und warum wird bei den UV - bestrahlten Proben eine etwas geringere NH_3 - Menge im Vergleich zu den Blindproben gefunden?

Das erste Problem kann eindeutig mit stickstoffhaltigen Verunreinigungen auf TiO_2 - Präparaten erklärt werden. Je nach Lagerdauer und Umgebung können TiO_2 - Produkte im Laufe der Zeit zusätzlich zu den ursprünglichen Mengen noch stickstoffhaltige Verbindungen adsorbieren. Eigene Messungen an TiO_2 P 25 V ergaben, daß die Probe bereits bei Anlieferung ca. 4 μmol Oberflächenstickstoff pro Gramm besitzt, dessen Menge sich bei längerer Aufbewahrungsdauer erhöhen kann.

Interessanterweise liegen alle in der Literatur ermittelten NH_3 - Werte im Bereich zwischen 1 und 4 μmol pro Ansatz. Dies

ist genau die Größenordnung von stickstoffhaltigen Verunreinigungen am TiO_2 . Über die Genauigkeit der Ammoniakbestimmung sowie deren Nachweisgrenze siehe Kapitel Analytik. Die Erklärung für die Bildung von Ammoniak bei diesen Proben liegt auf der Hand. Die durch UV - Bestrahlung im Leitungsband entstandenen Elektronen reduzieren vorhandene Stickstoff - Verbindungen zu NH_3 .

Die zweite Frage zu beantworten, scheint schwieriger. Warum besitzen die Blindproben höhere NH_3 - Mengen als die mit UV - Licht bestrahlten Proben?

Nach dem Kalzinieren bei der Metallsalz - Dotierung wurden die Proben kurzzeitig der Laboratmosphäre ausgesetzt. Es erscheint möglich, daß sich in dieser Zeit nmol - Mengen von NH_3 an den sich abkühlenden Proben anlagerten.

Wird nun der als Blindprobe verwendete Teil im Dunkeln gerührt, so geschieht nichts. Der andere Teil reagiert mit UV - Licht und zwar einerseits durch Bildung von NH_3 aus N - haltigen Verunreinigungen und andererseits durch eine mögliche Oxidation des gebildeten NH_3 sowie durch Desorption von gebildetem oder vorhandenem Ammoniak. Die beiden letztgenannten Reaktionsmöglichkeiten könnten das in dieser Arbeit bei den Blindproben gefundene "Mehr" an NH_3 (im nmol-Bereich) erklären.

Ob und welche der beiden Möglichkeiten zutrifft, werden die nächsten Abschnitte zeigen.

Der Vollständigkeit wegen sollen zwei weitere Verfahren beschrieben werden, die durchgeführt wurden, um mit Stickstoff Ammoniak herzustellen.

3.2.2. Stickstoff und Titandioxid im wäßrigen Milieu

Wie im letzten Kapitel sollte Stickstoff an TiO_2 adsorbiert und durch UV - Bestrahlung in Ammoniak umgewandelt werden. Die Versuche wurden im wäßrigen Milieu mit einer UV - Tauchlampe durchgeführt.

Durch 400 ml sauerstofffreies Wasser wurde während mehrerer Stunden ein konstanter Stickstoffstrom geleitet. Die Probeneinwaage betrug 500 mg. Ein internes Rührwerk sorgte für eine gute Suspendierung der Probenmenge. Nach ein, zwei und vier Stunden Bestrahlungszeit wurde jeweils eine konstante Flüssigkeitsmenge für die Ammoniak - Bestimmung abgezogen. Untersucht wurden verschiedene TiO_2 - Proben sowie mit Edelmetall belegte TiO_2 - Präparate.

Keiner der Katalysatoren produzierte Ammoniak - Mengen, die größer als ca. 50-150 nmol/Ansatz waren.

3.2.3. Stickstoff und Wasserstoff

Zur Produktion von Ammoniak wurden Wasserstoff und Stickstoff bei 200° oder 500°C mehrere Stunden über mit Edelmetall belegte TiO_2 - Proben geleitet. Die entweichende Gasmischung strömte durch 50 ml 0,01 n HCl, in der entstandener Ammoniak absorbiert werden sollte. Ein aliquoter Teil wurde für die spektralphotometrische Ammoniak - Bestimmung herangezogen. Bei allen Proben konnten nur Spuren im Bereich von 50 nmol Ammoniak/Ansatz nachgewiesen werden.

3.3. Ammoniak

Wie bereits in der Literaturübersicht erwähnt, herrscht über die Reaktion von wäßrigem Ammoniak mit UV - Licht ebenso wie in Gegenwart von belichtetem TiO_2 die gleiche Uneinigkeit wie bei der Frage, was passiert mit gasförmigem Ammoniak an TiO_2 bei UV - Bestrahlung.

Diese Unklarheiten sollten in den folgenden Abschnitten geklärt werden.

3.3.1. Wäßriger Ammoniak

3.3.1.1. Wäßriger Ammoniak und UV - Licht

Bestrahlt man 25 ml einer 0,14 n wäßrigen NH_3 - Lösung unter Luft mit UV - Licht, so lassen sich nach 6 h keine Oxidationsprodukte nachweisen. Auch nach einer Konzentrationserhöhung auf bis zu 14 Mol NH_3 pro Liter reagiert der in der Lösung befindliche Ammoniak nicht mit UV - Licht.

3.3.1.2. Wäßriger Ammoniak und Titandioxid

3.3.1.2.1. Zeitabhängigkeit der UV - Bestrahlung

Jeweils 200 mg Katalysator wurden in 25 ml einer 0,14 n wäßrigen NH_3 - Lösung suspendiert und in mit Schliffstopfen verschlossenen 50 ml-Rundkolben unterschiedliche Zeiten unter Luftatmosphäre bestrahlt. Der direkte Abstand zu den zwei als Lichtquelle dienenden UV - Lampen betrug 12 cm. Während der Reaktion wurden die Suspensionen mittels Rührmotoren konstanter Drehzahl gerührt. Die Bestrahlungen erfolgten im bereits beschriebenen Bestrahlungskasten. Nach Beendigung der Bestrahlung wurden die Suspensionen durch ein Membranfilter abgesaugt und die Lösungen qualitativ auf ihren Hydroxylaminanteil und quantitativ auf ihren Gehalt an Hydrazin, Nitrit und Nitrat untersucht (s. Kapitel Analytik).

Die Bildung von Hydroxylamin war in keinem Falle nachweisbar. Hydrazin bildete sich in Mengen um 0,15 μmol . In allen Fällen konnte neben Nitrit auch Nitrat nachgewiesen werden.

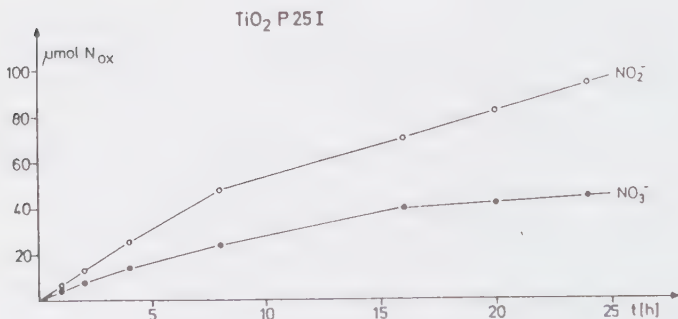


Abb. 3.1. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH_3 -Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit. Die Einwaage an TiO_2 betrug 200 mg, das Lösungsvolumen 25 ml.

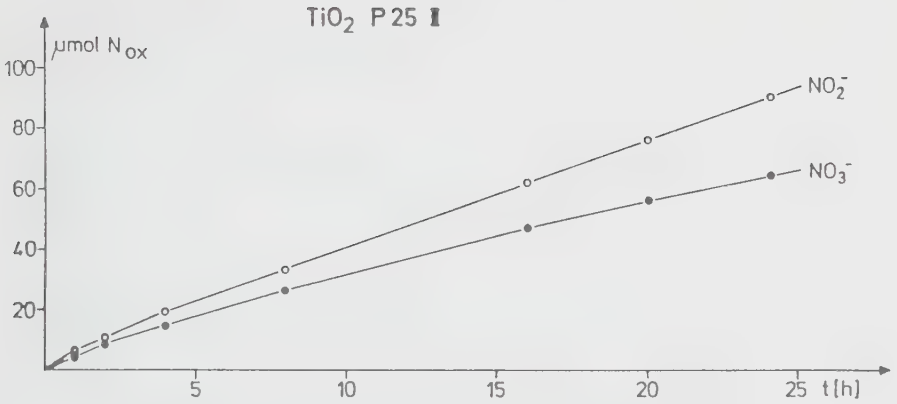


Abb. 3.2. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH₃-Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

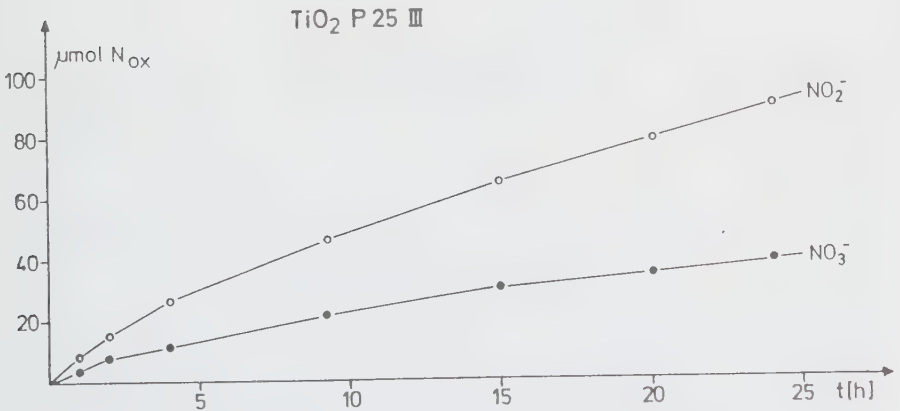


Abb. 3.3. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH₃-Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

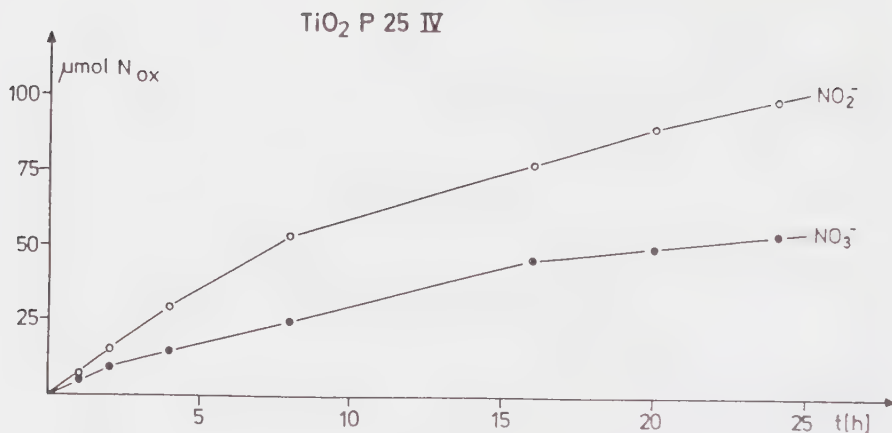


Abb. 3.4. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH₃-Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

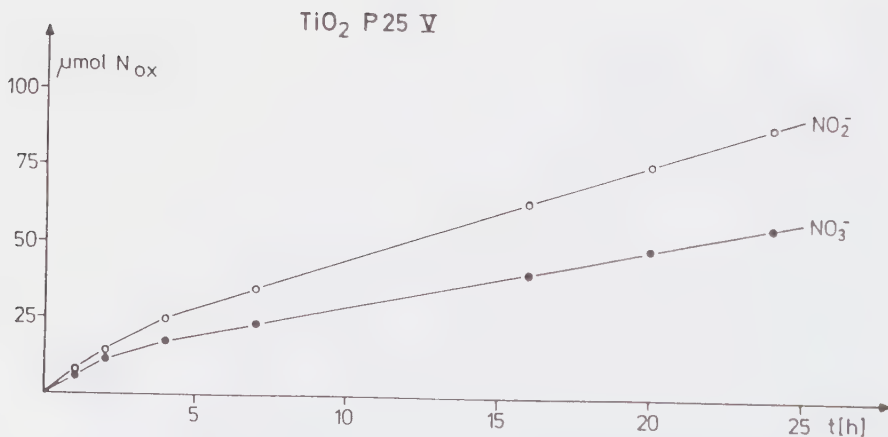


Abb. 3.5. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH₃-Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

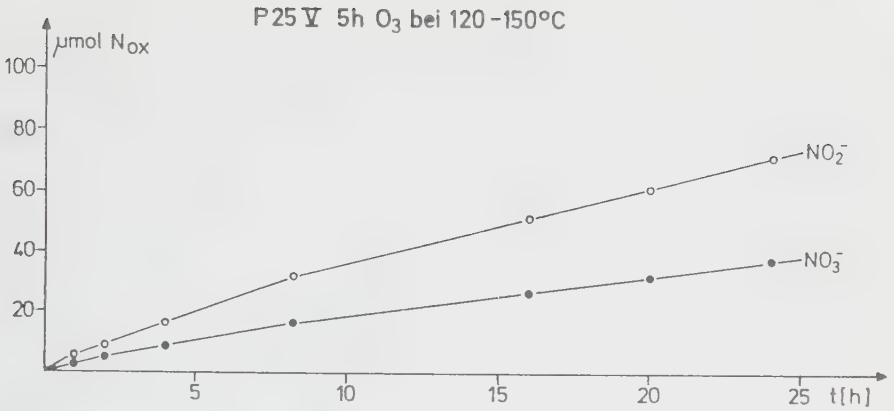


Abb. 3.6. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH₃-Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

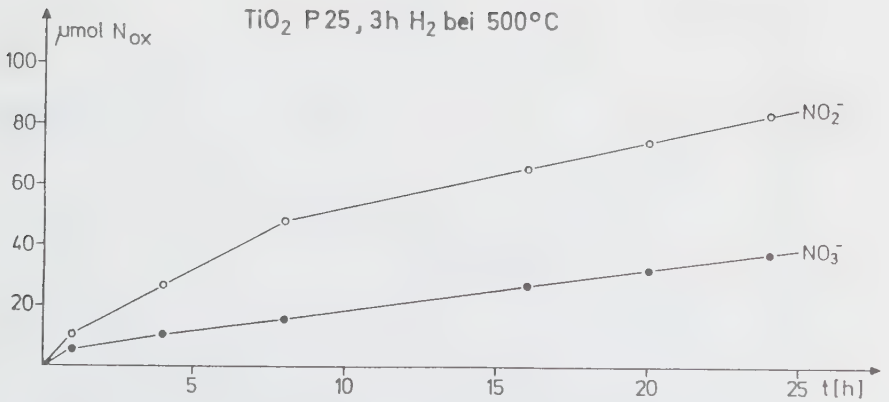


Abb. 3.7. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH₃-Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

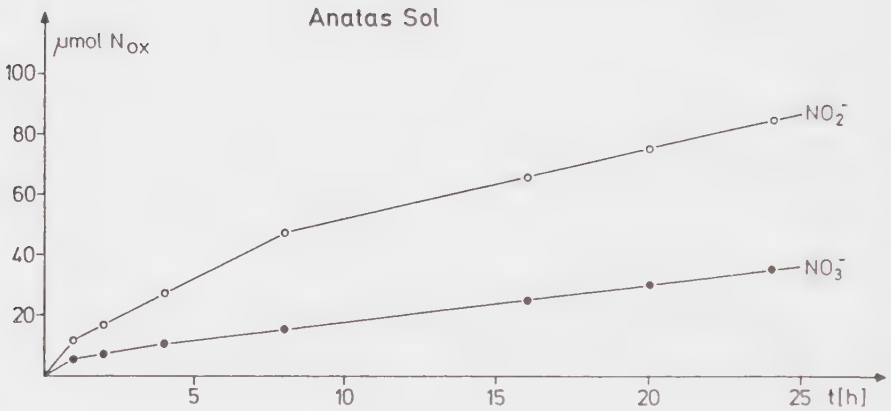


Abb. 3.8. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH_3 -Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

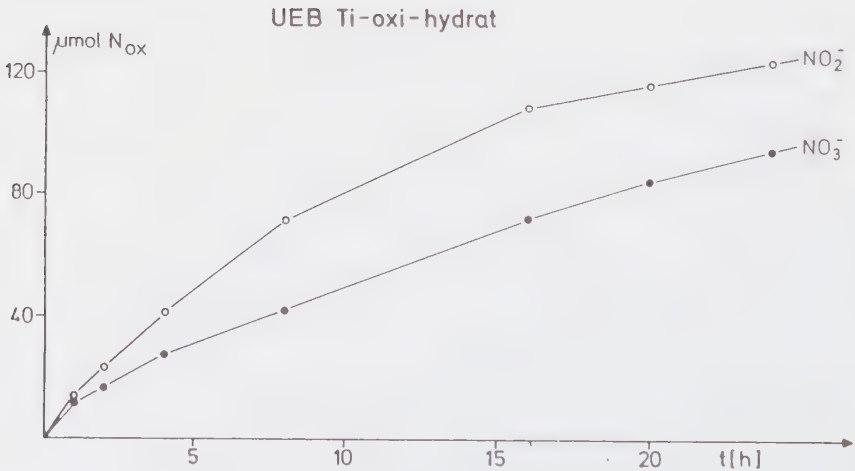


Abb. 3.9. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH_3 -Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

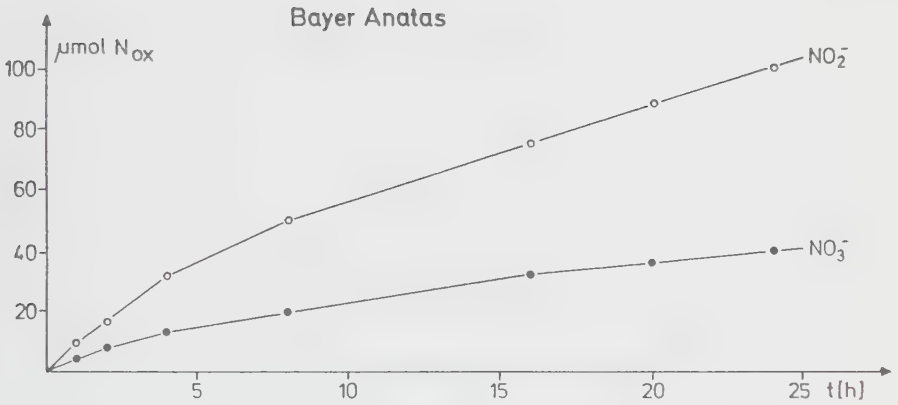


Abb. 3.10. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH_3 -Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

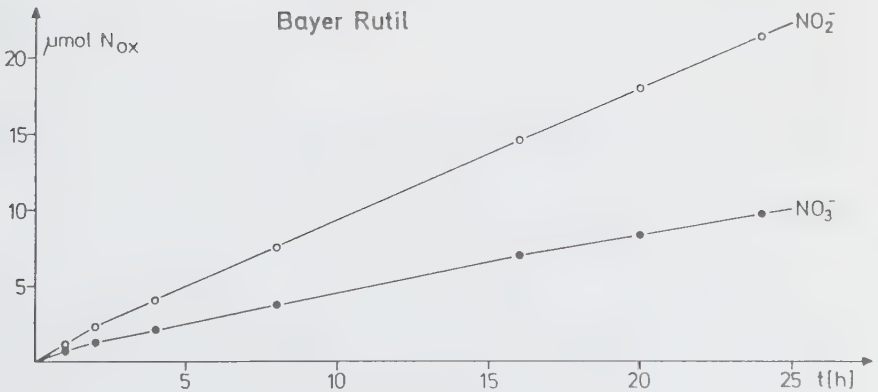


Abb. 3.11. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH_3 -Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

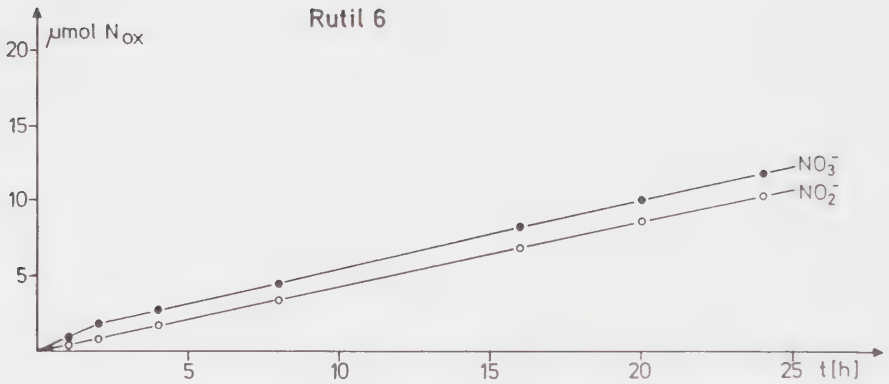


Abb. 3.12. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH_3 -Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

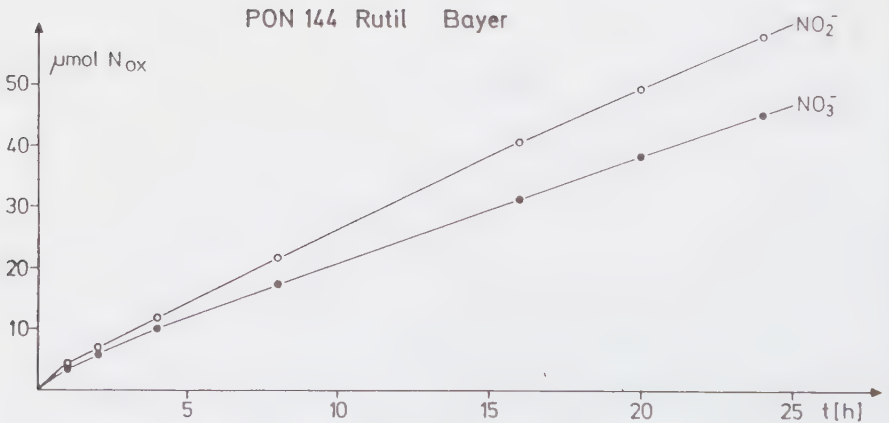


Abb. 3.13. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH_3 -Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

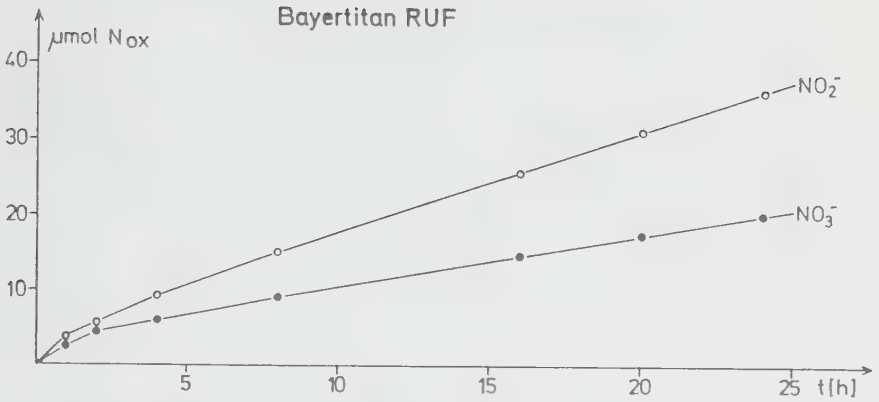


Abb. 3.14. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH_3 -Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

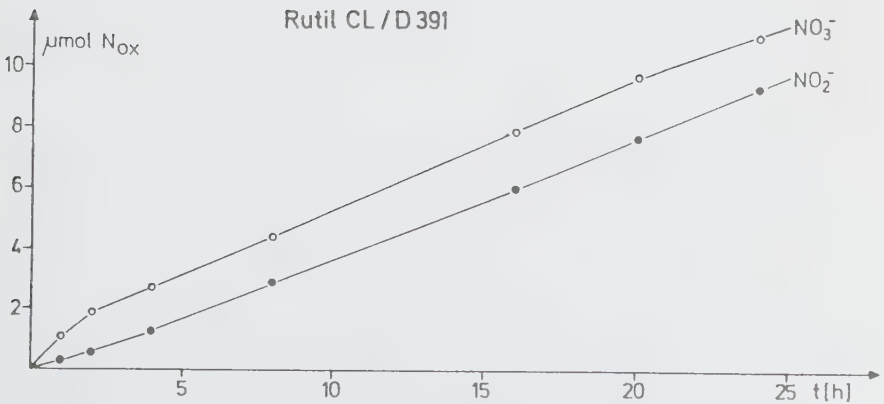


Abb. 3.15. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH_3 -Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

Tabelle 3.1. Nitrit- und Nitratmengen in Abhängigkeit vom Katalysator und der Bestrahlungszeit

Probe	Bestrahlungszeit h							
	1	5	10	20	1	5	10	20
	μmol Nitrit				μmol Nitrat			
P 25 V (1 Lampe)	5	18	34	65	1	2	5	9
P 25 I	7	31	53	81	4	16	28	41
P 25 II	7	23	41	76	4	17	31	56
P 25 III	8	30	48	79	4	13	22	35
P 25 IV	7	35	59	89	5	17	30	49
P 25 V	8	28	44	76	5	19	29	48
P 25 3h-500°C-H ₂	10	32	52	75	5	12	18	32
P 25 V 5h-O ₃ -150°C	6	20	36	62	3	10	18	32
UEB	14	48	80	116	12	31	50	84
Anatas Sol	11	32	52	75	5	12	18	30
Bayer Anatas	10	36	57	89	4	15	23	36
Bayer Rutil	1	5	9	18	1	2	4	8
Bayer Ru-F	4	11	18	31	2	6	10	17
PON 144	5	14	26	48	4	12	21	38
Rutil 6	1	2	4	9	1	3	5	10
Rutil CL/D 391	-	2	4	8	1	3	5	10

In allen Fällen, außer dem ersten, wurden zwei UV - Lampen verwendet.

Aus den Abbildungen 3.1.-3.15. geht hervor, daß mit jedem TiO_2 - Katalysator Ammoniak in wäßriger Lösung durch UV - Licht zu Nitrit und Nitrat oxidiert wird. Die gebildeten Mengen sind nahezu proportional zur Bestrahlungszeit.

Bei fast allen Proben entsteht mehr Nitrit als Nitrat, nur Rutil 6 und Rutil CL/D 391 bilden eine Ausnahme. Bei diesen beiden Katalysatoren entsteht etwas mehr Nitrat, wobei die gebildeten Mengen im Vergleich zu den anderen TiO_2 - Proben jedoch am geringsten sind (ca. $10 \mu\text{mol NO}_2^-$ bzw. NO_3^- nach 20 h).

Ebenfalls kleine Nitrit- und Nitratmengen produzieren noch Bayer Rutil und Bayer Ru-F.

Die mit Abstand größten Ausbeuten erhält man mit UEB - Titanoxihydrat (ca. $116 \mu\text{mol NO}_2^-$ und $84 \mu\text{mol NO}_3^-$ /200 mg nach 20 h).

Der Rest der untersuchten TiO_2 - Katalysatoren liefert 75 - 90 μmol Nitrit und 30 - 55 μmol Nitrat pro 200 mg Katalysatoreinwaage und 20 h UV - Bestrahlung.

Die Blindwerte an Nitrit und Nitrat liegen unterhalb $1 \mu\text{mol/g TiO}_2$.

Interessant sind die Verhältnisse von gebildetem Nitrit zu Nitrat, die bei den meisten Proben nach 20 h zwischen 1,4 und 2,2 liegen. Ausnahmen bilden die bereits erwähnten Rutil CL/D 391 (0,8) und Rutil 6 (0,9) sowie Bayer Anatas und Anatas Sol, bei denen das ca. 2,5fache an Nitrit entsteht. Bemerkenswert erscheint bei den beiden Rutil - Katalysatoren Ru 6 und CL/D 391 sowie Anatas Sol und dem bei 500°C reduziertem P 25, daß sich das Bildungsverhältnis von Nitrit zu Nitrat während 5, 10 und 20 h UV - Bestrahlung um ca. 20-30 Prozent ändert, wogegen bei allen anderen Titandioxiden dieses Verhältnis nahezu konstant bleibt.

Allgemein läßt sich sagen, daß alle Rutilpräparate wenig Nitrit und Nitrat erzeugen, d.h. photochemisch relativ

inaktiv sind. Die aus Rutil und Anatas bestehenden Katalysatoren produzieren dagegen das ca. 3-5fache an Nitrit und Nitrat.

Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Menge an gebildetem Nitrit bzw. Nitrat einerseits und der spezifischen Oberfläche der Proben oder der Anzahl der oberflächenständigen OH - Gruppen andererseits ist nicht zu erkennen.

3.3.1.2.2.Konzentrationsabhängigkeit

In Abb. 3.16. und 3.17. sind die bei 6-stündiger UV - Bestrahlung produzierten Mengen an Nitrit und Nitrat gegen steigende Ammoniak - Konzentrationen aufgetragen.

25 ml der unterschiedlich konzentrierten NH_3 - Lösungen wurden unter Luftatmosphäre in geschlossenen Rundkolben bestrahlt. Die UV - Lampe hatte einen Abstand von 14 cm. Je größer die Menge an zur Verfügung stehendem Ammoniak ist, desto höhere Ausbeuten an Oxidationsprodukten werden bei sonst gleichbleibenden Bedingungen erzielt.

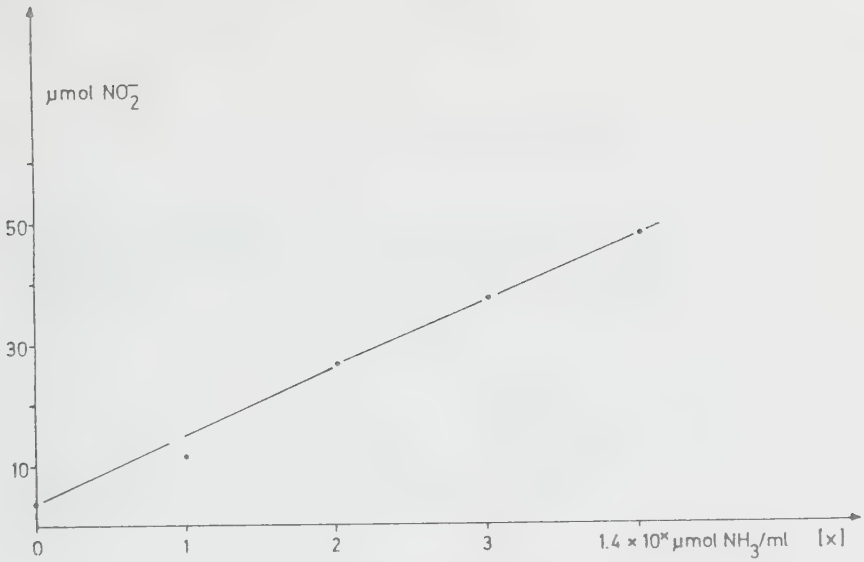


Abb. 3.16. Nitritbildung bei der Photooxidation einer wäßrigen Ammoniak-Lösung mit TiO_2 als Funktion der Ammoniak-Konzentration. Die Bestrahlungszeit betrug 6 Stunden.

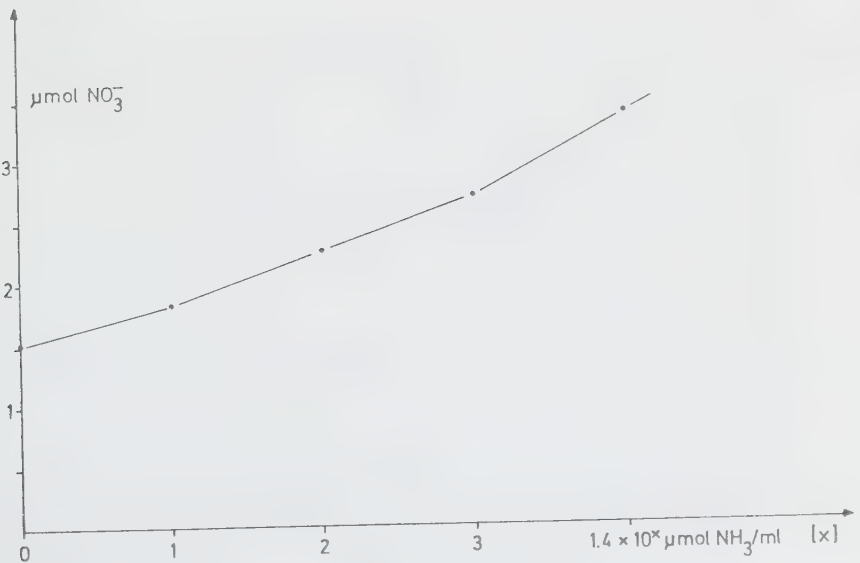


Abb. 3.17. Nitratbildung bei der Photooxidation einer wäßrigen Ammoniak-Lösung mit TiO_2 als Funktion der Ammoniak-Konzentration. Die Bestrahlungszeit betrug 6 Stunden.

3.3.1.2.3. Einwaageabhängigkeit

Die Versuche wurden mit 25 ml 0,14 n wäßriger NH_3 - Lösung und unterschiedlichen Einwaagen an TiO_2 P 25 V durchgeführt. Die Bestrahlungsdauer betrug 6 h, der Abstand zur UV - Lampe 15 cm.

Die gebildeten Nitritmengen scheinen unabhängig von der TiO_2 - Einwaage zu sein.

Im Gegensatz dazu werden bei der Nitratbildung 70 mg TiO_2 benötigt, um eine optimale Suspensionsdichte zu erreichen. Mit zunehmender Einwaage bleibt die Nitratmenge dann konstant (Abb. 3.18. und 3.19.).

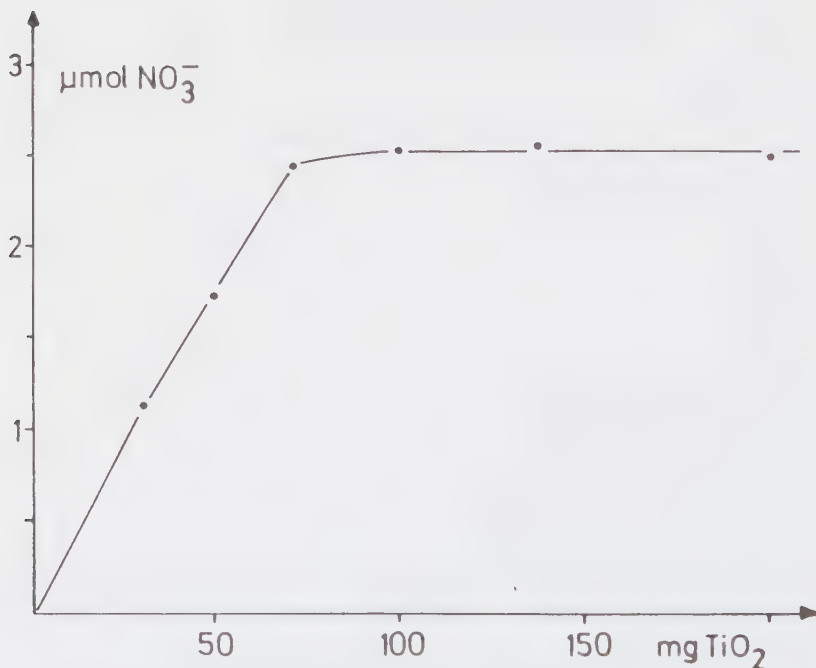


Abb. 3.18. Nitratbildung bei der Photooxidation einer wäßrigen 0,14 n NH_3 -Lösung in Abhängigkeit von der TiO_2 -Einwaage.

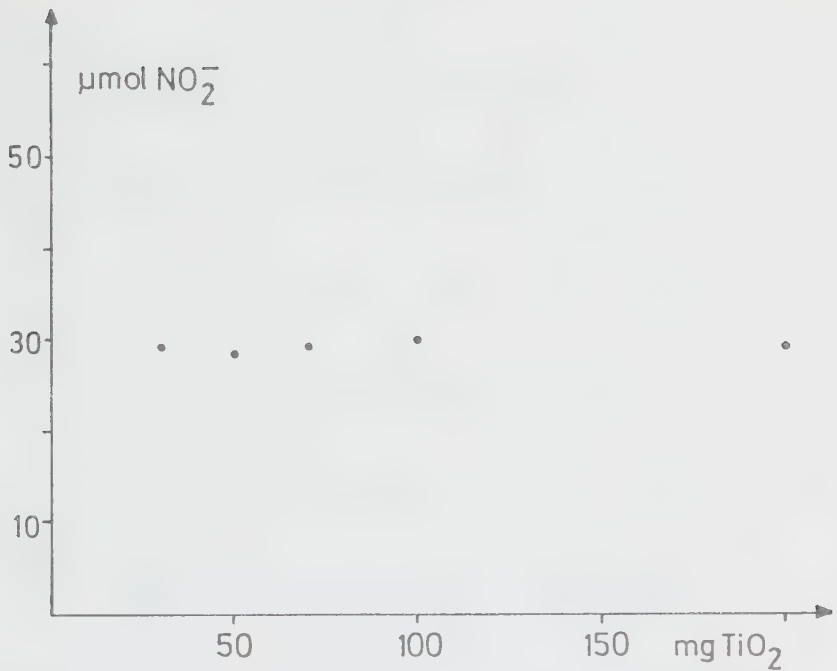


Abb. 3.19. Nitritbildung bei der Photooxidation einer wäßrigen 0,14 n NH_3 -Lösung in Abhängigkeit von der TiO_2 -Einwaage.

3.3.1.2.4. Adsorptionsmechanismus

Bekannt ist, daß gasförmiger Ammoniak als Lewis - Base an TiO_2 adsorbiert wird (12, 15, 18, 19). In der Infrarotspektroskopie lassen sich keine NH_4^+ Schwingungen beobachten, so daß ein Angriff als Brönstedt - Base auszuschließen ist. Können diese Beobachtungen auch auf die Adsorption in Lösung übertragen werden?

Titandioxid besitzt ungefähr gleichviel saure wie basische OH - Gruppen. Wenn es gelänge alle basischen OH - Gruppen so zu modifizieren, daß sie sauer reagieren, müßte unter der Annahme, daß NH_3 als Brönstedt - Base angreift eine größere Ausbeute an Nitrit und Nitrat zu erzielen sein.

Unter diesem Aspekt wurde TiO_2 mit 250 μmol H_3AsO_4 und 250 μmol H_3PO_4 belegt. Eine weitere Probe wurde in der Gasphase mit POCl_3 belegt. Anschließende Hydrolyse ergab Phosphatgruppen auf der Oberfläche. Bei allen drei Präparaten waren die basischen OH - Gruppen nun durch Phosphat- bzw. Arsenatreste besetzt, so daß die TiO_2 - Oberfläche nur aus sauren OH - Gruppen bestand.

Die Bestrahlung erfolgte wieder in 25 ml 0,14 n NH_3 - Lösung. Der Abstand zur UV - Lampe betrug 15 cm. Als Vergleichsprobe wurde unbelegtes P 25 V verwendet (Abb. 3.20.-3.23.).

Im Vergleich zu unbelegtem TiO_2 ist bei den modifizierten Proben keine merkliche Zunahme der Nitrit- und Nitratproduktion zu beobachten. Einzig mit Arsenat belegtes TiO_2 produziert etwa die doppelte Menge Nitrat wie die anderen Präparate.

Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß Ammoniak in Lösung an sauren OH - Gruppen nicht als Ammoniumion adsorbiert wird,

sondern wie in der Gasphase als Lewis - Säure an der TiO_2 - Oberfläche angreift. (Einen weiteren Beweis für diese Behauptung liefert Kapitel 3.4.)

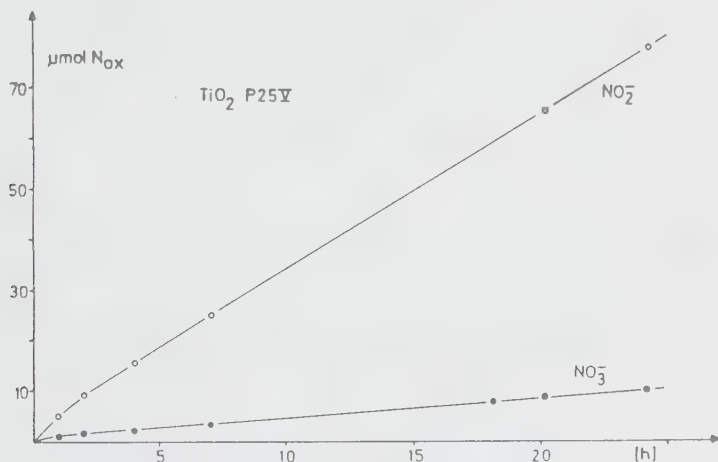


Abb. 3.20. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH_3 -Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

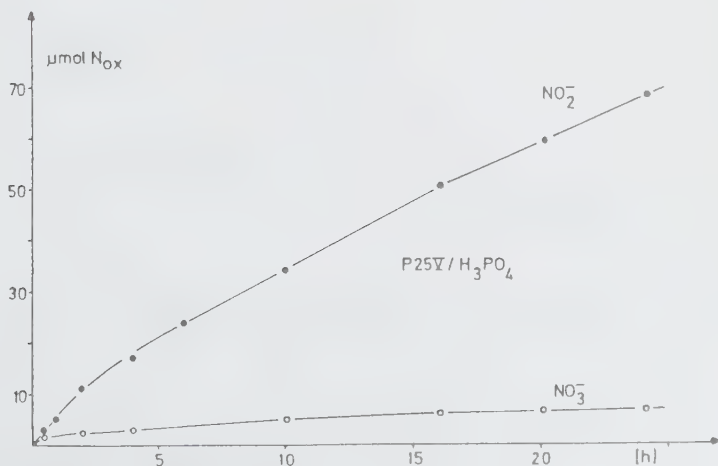


Abb. 3.21. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH_3 -Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

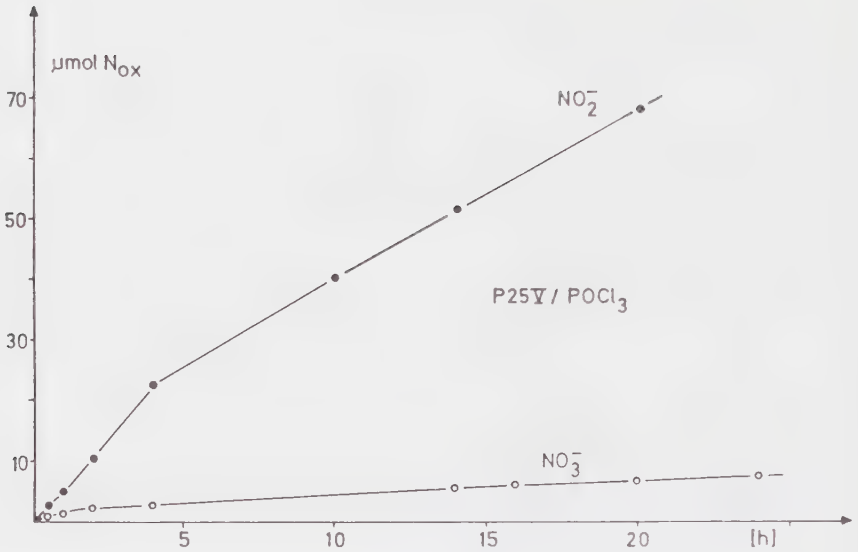


Abb. 3.22. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH_3 -Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

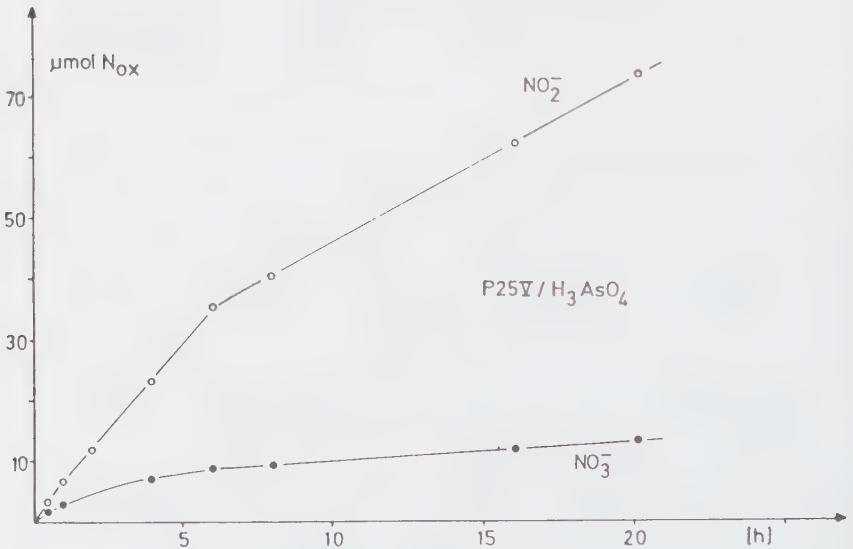


Abb. 3.23. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH_3 -Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

3.3.1.2.5. Bildungsmechanismus

Für die Bildung von Nitrit aus Ammoniak werden sechs Elektronen, für Nitrat acht Elektronen benötigt. Da Mehrelektronenschritte höchst unwahrscheinlich sind, läuft die Oxidation von Ammoniak vermutlich in mehreren Einzelschritten ab. Schon nach 5 min Bestrahlung einer NH_3 - Lösung lassen sich Nitrit wie auch Nitrat in der Suspension nachweisen. Die jeweiligen Mengen nehmen proportional mit der Zeit zu (Abb. 3.24. und 3.25.).

Unter der Voraussetzung, daß sich bei der Oxidation von wäßrigem Ammoniak an TiO_2 zuerst Nitrit bildet, besitzt dieses drei Möglichkeiten weiter zu reagieren:

- a) es reagiert selbst mit TiO_2 unter UV - Licht (diese Möglichkeit soll zunächst vernachlässigt werden s. Kapitel 3.6.)
- b) das Nitrition wird zu Nitrat aufoxidiert
- c) das Nitrition verläßt die TiO_2 - Oberfläche

Stehen genügend Defektelektronen zur Verfügung, so ist die Wahrscheinlichkeit relativ groß, daß die Weiteroxidation zu Nitrat die bevorzugte Reaktion ist. Wenn sich die Zahl der pro Zeiteinheit produzierten Defektelektronen allerdings deutlich verringert, wird vorwiegend die Konkurrenzreaktion, also die Desorption ablaufen.

Zum Beweis dieser Hypothese wurde die NH_3 - Bestrahlung einmal mit zwei UV - Lampen, ein weiteres Mal mit nur einer UV - Lampe durchgeführt.

Bestrahlt man mit zwei UV - Lampen, so trifft mehr Licht auf die Suspension, d.h. es reagieren pro Zeiteinheit mehr Lichtquanten mit TiO_2 .

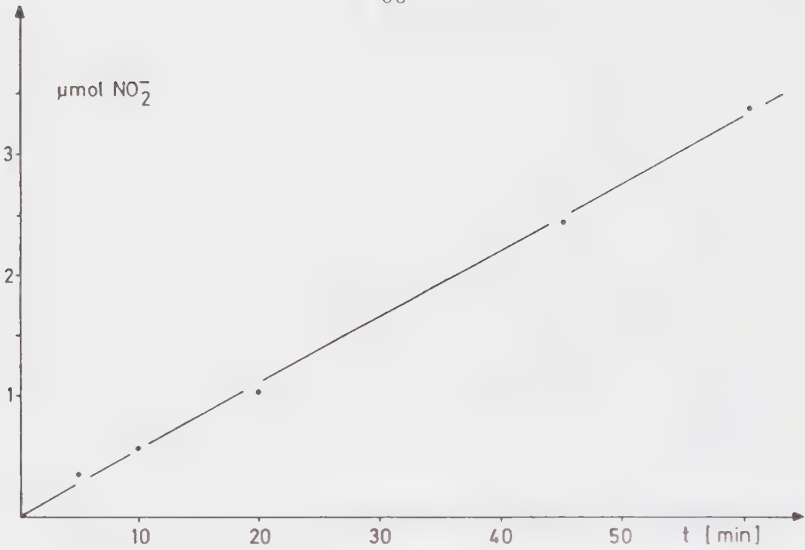


Abb. 3.24. Nitritbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH_3 -Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

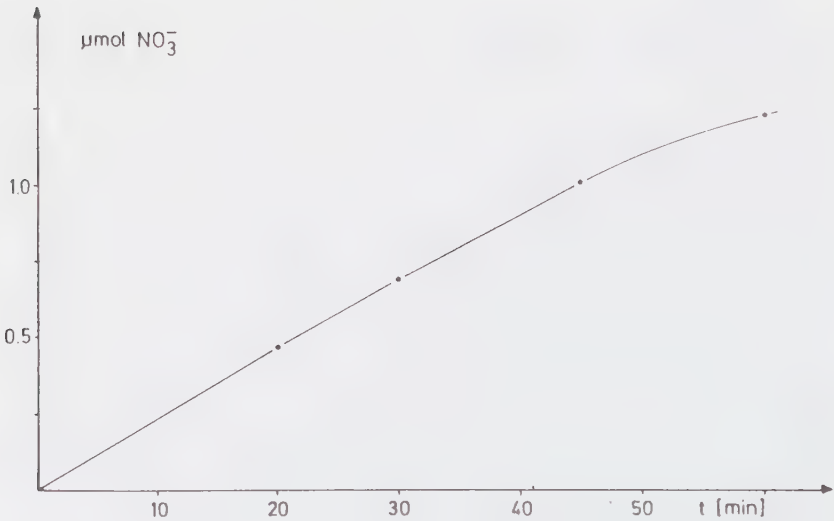


Abb. 3.25. Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH_3 -Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

Wie in Abbildung 3.26. zu sehen ist, ist die Folge ein kleiner Zuwachs an Nitrit. Es wird aber ungleichmäßig mehr Nitrat gebildet. Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß aufgrund der erhöhten Lichtmenge (2 UV - Lampen) die Weiteroxidation von Nitrit zu Nitrat schneller abläuft, als wenn nur mit einer UV - Lampe bestrahlt wird.

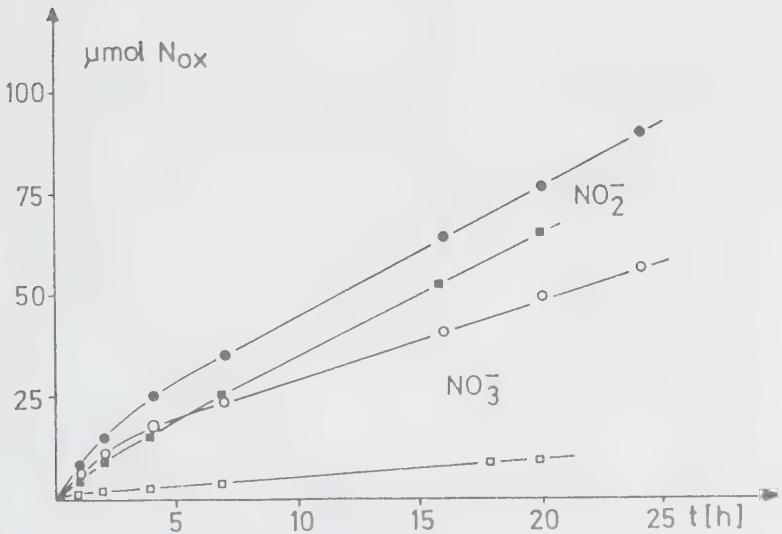


Abb. 3.26. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photo-oxidation einer 0,14 n wäßrigen NH₃-Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.
○ zwei UV-Lampen, □ eine UV-Lampe.

3.3.1.2.6. Bestrahlung unter Sauerstoff und Stickstoff

Die Bestrahlungen erfolgten mit den bereits bekannten Mengen; 200 mg TiO_2 und 25 ml 0,14 n wäßriger NH_3 - Lösung. Der Abstand zwischen UV - Lampe und Reaktionsgefäß betrug 16 cm. Durch die Suspensionen wurde vor Bestrahlungsbeginn 5 min Sauerstoff bzw. Stickstoff geleitet. Die Aufarbeitung wurde wie bereits beschrieben durchgeführt.

Unter Sauerstoff bildet sich nur unwesentlich mehr Nitrit und Nitrat als unter Stickstoff (s. Abb. 3.27.). Aufgrund dieses Ergebnisses liegt die Vermutung nahe, daß die überstehende Atmosphäre keine wesentliche Rolle spielt und daß die Oxidation zu Nitrit und Nitrat nicht über adsorbierte Sauerstoffspezies abläuft. Vielmehr scheinen die Angreifer oberflächenständige OH - Gruppen zu sein, die einerseits als Sauerstofflieferanten fungieren können, andererseits wieder leicht regenerierbar sind.

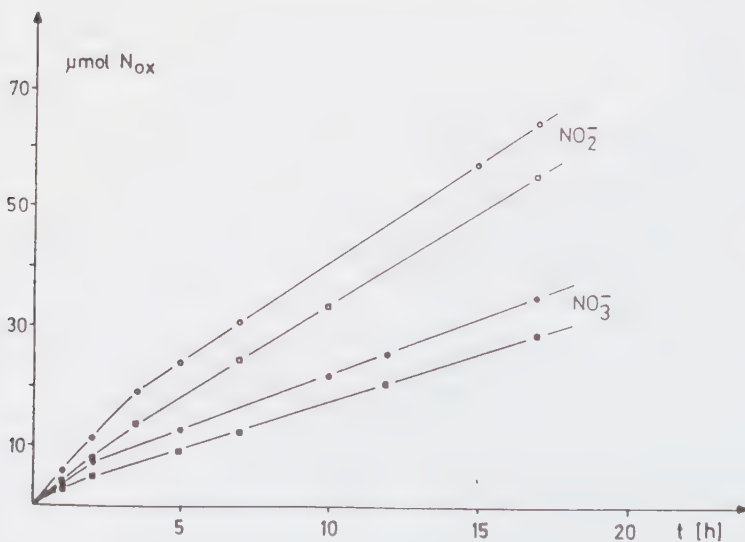


Abb. 3.27. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photo-oxidation einer 0,14 n wäßrigen NH_3 -Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.
○ unter Sauerstoff, □ unter Stickstoff.

3.3.1.2.7. Adsorptionsisotherme

Je 200 mg TiO_2 P 25 V wurden mit 30 ml NH_3 - Lösung unterschiedlicher Konzentration versetzt und 16 Stunden unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach Abzentrifugieren des TiO_2 wurde der NH_3 - Gehalt der überstehenden Lösungen sowie der Ausgangslösungen durch Titration mit Salzsäure (Mischindikator 5) bestimmt. Aus der Differenz der Ausgangs- und Endkonzentrationen konnten die Adsorptionswerte ermittelt werden. Es scheint, daß ca. 250 $\mu\text{mol NH}_3$ an TiO_2 P 25 V adsorbiert werden (vgl. Kap. 3.3.2.3.).

Ausgangskonz. (jeweils in $\mu\text{mol Ammoniak pro 30 ml}$)	Endkonzentration	adsorbierte Menge $\mu\text{mol NH}_3/\text{g TiO}_2$
42,3	32,7	48,3
78,9	66,9	60,3
327,0	303,0	118,4
666,0	636,0	150,7
1758,0	1716,0	209,7
2610,0	2562,0	236,5
3414,0	3363,0	253,6

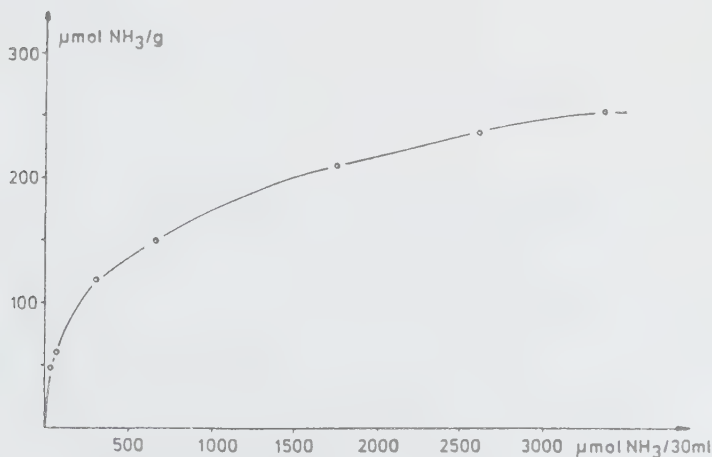


Abb. 3.27a. Adsorption von wäßrigem Ammoniak an TiO_2 P 25 V. Es wurde die adsorbierte Menge NH_3 pro Gramm TiO_2 als Funktion der Gleichgewichtskonzentration aufgetragen.

3.3.2. Gasförmiger Ammoniak

3.3.2.1. Reaktion in der Gasphase

Infrarotspektroskopische Untersuchungen ergaben eindeutig, daß gasförmiger Ammoniak als Lewis-Base an TiO_2 angreift (12, 15, 18, 19).

Über die Menge des adsorbierten Ammoniaks sowie deren Abhängigkeit von der Temperatur wurden noch keine Angaben veröffentlicht.

Im Versuch wurde Ammoniak in der Gasphase (siehe Kapitel Analytik) bei verschiedenen Temperaturen an TiO_2 P 25 V adsorbiert. Um Verunreinigungen von Titandioxid zu entfernen, wurde die Probe jeweils 15 Stunden im Hochvakuum bei 150-160°C ausgeheizt. Nach 5-6 stündiger Reaktion mit NH_3 wurde, um physisorbierten Ammoniak zu entfernen, das Präparat für 15 Stunden bei der Reaktionstemperatur im Hochvakuum belassen.

Die auf diese Weise hergestellten NH_3/TiO_2 - Präparate wurden anschließend auf ihren Stickstoffgehalt untersucht. Einerseits sollten Aussagen über die adsorbierte Ammoniakmenge bei der betreffenden Temperatur gemacht werden, andererseits war auch die Menge der oxidierten Stickstoffspezies von Interesse.

Zu diesem Zweck wurden die Untersuchungen mit einer Kjeldahl - Destillationsapparatur durchgeführt (Kapitel Analytik). Zur Unterscheidung von oxidierten Stickstoffspezies wurde die Reaktion sowohl mit als auch ohne Zusatz von $\text{Fe}/\text{H}_2\text{SO}_4$ durchgeführt.

Tabelle 3.2. zu Abb. 3.28. faßt die erhaltenen Ergebnisse zusammen.

Tabelle 3.2.: NH_3 -Adsorption als Funktion der Temperatur

Temperatur	$\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$	$\mu\text{mol N}_{\text{Ox}}/\text{g}$	$\mu\text{mol N}_{\text{Ges}}/\text{g}$
30	182	20	202
80	120	19	139
100	93	19	112
140	57	18	75
160	36	17	53
200	35	17	52
250	33	18,5	51,5
300	31	18	49

Mit zunehmender Temperatur geht die Menge an chemisorbiertem Ammoniak ebenso wie die Gesamtstickstoffmenge drastisch zurück. Nur die Anzahl der oxidierten Spezies bleibt gleich. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß adsorbierter Ammoniak im untersuchten Bereich, also bis 300°C , auf der TiO_2 - Oberfläche nicht oxidiert wird, sondern mit zunehmender Temperatur desorbiert. Die gleichbleibende Anzahl an oxidierten Spezies könnte auf eine konstante Menge an oxidierenden Oberflächenplätzen pro Gramm TiO_2 P 25 V zurückzuführen sein.

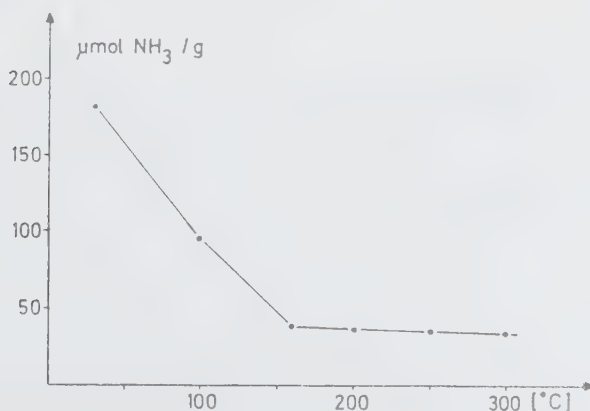


Abb. 3.28. Adsorbierte Ammoniak-Menge in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Die Reaktion erfolgte mit gasförmigem Ammoniak im Vakuum an TiO_2 P 25 V.

3.3.2.2. Reaktion in Gegenwart von Sauerstoff

Nachdem im letzten Kapitel die Reaktion von NH_3 in der Gasphase mit TiO_2 bei verschiedenen Temperaturen untersucht wurde, sollte noch die Reaktion von NH_3 mit Sauerstoff an TiO_2 erörtert werden.

Dazu wurden die Proben im NH_3 - und O_2 -Strom (1:1) in einem Röhrenofen auf die betreffende Temperatur erhitzt. Die Reaktionszeit betrug jeweils 3 Stunden. Die Abkühlung der Proben erfolgte im Sauerstoffstrom während 2 Stunden.

Tabelle 3.3. zeigt die erhaltenen Werte.

Tab. 3.3. NH_3 -Menge als Funktion der Temperatur bei O_2 -Durchfluß

Temperatur	$\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$	$\mu\text{mol N}_{\text{ox}}/\text{g}$	$\mu\text{mol N}_{\text{ges}}/\text{g}$
80	223	43	266
140	210	42	252
200	237	28	265
250	225	23	248

Überraschenderweise liegen die gefundenen Ammoniak-Werte unabhängig von der Temperatur im Bereich zwischen 210 und 240 $\mu\text{mol/g TiO}_2$ P25 V. Ähnliche Chemisorptionsmengen wurden bereits von Boehm et al. (5) gefunden. Dies entspricht der Anzahl der sauren oder basischen OH - Gruppen auf TiO_2 P 25 V. Wie aber bereits dargelegt wurde, erfolgt die Adsorption von NH_3 nicht an oberflächenständigen OH-Gruppen (18, 19).

Die Zahl der oxidierten Spezies befindet sich bei höheren Temperaturen im Einklang mit der im letzten Kapitel ermittelt-

ten N_{ox} - Menge. Nur bei Temperaturen unter $150^{\circ}C$ liegt sie etwa doppelt so hoch.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen des letzten Kapitels läßt sich schwer ziehen, da die Menge an physisorbiertem NH_3 und N_{ox} unbekannt ist.

Um Zusammenhänge aufzudecken, müßten diese Versuche, die nur orientierenden Charakter hatten, erweitert werden.

3.3.2.3. Adsorptionsisotherme

Die Adsorption von Ammoniak wurde in einer gasvolumetrischen Apparatur durchgeführt. Ziel war es die an TiO_2 P 25 V maximal adsorbierbare Ammoniakmenge zu bestimmen.

Dazu wurde die Probe 15 Stunden bei $150^{\circ}C$ und 10^{-6} Torr entgast. Anschließend wurde mit einem Wasserbad auf $23^{\circ}C$ temperiert und V_o sowie V_x bestimmt (s. Kapitel Analytik). Die Aufnahme der Adsorptionsisothermen erfolgte bei verschiedenen Drücken bis maximal 700 Torr.

Die chemisorbierte Gasmenge wurde aus der Differenz der ersten (Physisorption und Chemisorption) und der zweiten Adsorptionsisothermen (Physisorption) ermittelt.

Abbildung 3.29. zeigt die entsprechenden Isothermen. Diese Bestimmung wurde in der Literatur noch nicht beschrieben. Die chemisorbierte Ammoniakmenge bei Raumtemperatur ($23^{\circ}C$) ergibt sich zu $260 \mu mol NH_3/g$ P 25 V.

Wird die Chemisorption bei $100^{\circ}C$ untersucht, so ergibt sich ein Sättigungswert von $160 \mu mol NH_3/g$ P 25 V (Abb. 3.30.). Ein Unterschied von $100 \mu mol NH_3/g$ entsteht, wenn die Reaktionstemperatur von 23 auf $100^{\circ}C$ erhöht wird. Im Vergleich dazu beträgt der Unterschied bei den im vorletzten Kapitel

erhaltenen Werten $90 \mu\text{mol NH}_3/\text{g}$. Jedoch differieren die absoluten Chemisorptionsmengen bei 23°C um $60 \mu\text{mol}$ und bei 100°C um $50 \mu\text{mol}$ Ammoniak.

Wie man aus den Abbildungen 3.29. und 3.30. erkennen kann, sind die beiden oberen Isothermen deckungsgleich, d.h. die Summe von chemisorbiertem und physikalisch adsorbiertem Ammoniak ist gleich. Ein Teil der NH_3 - Moleküle wird offenbar an den gleichen Zentren bei 100°C nur locker gebunden, an denen sie bei 25°C fest und irreversibel sitzen.

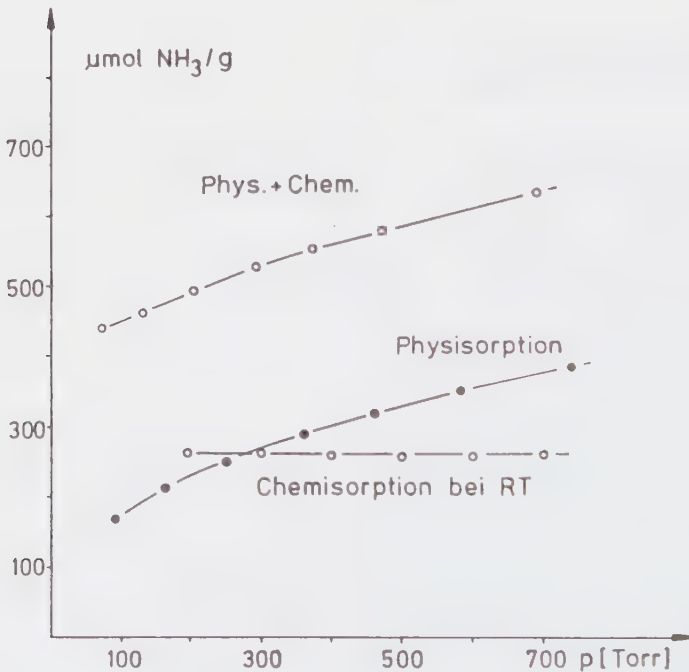


Abb. 3.29. NH_3 -Adsorption an TiO_2 , P 25 V als Funktion des Gleichgewichtsdruckes. Die Reaktion erfolgte bei Raumtemperatur (23°C).

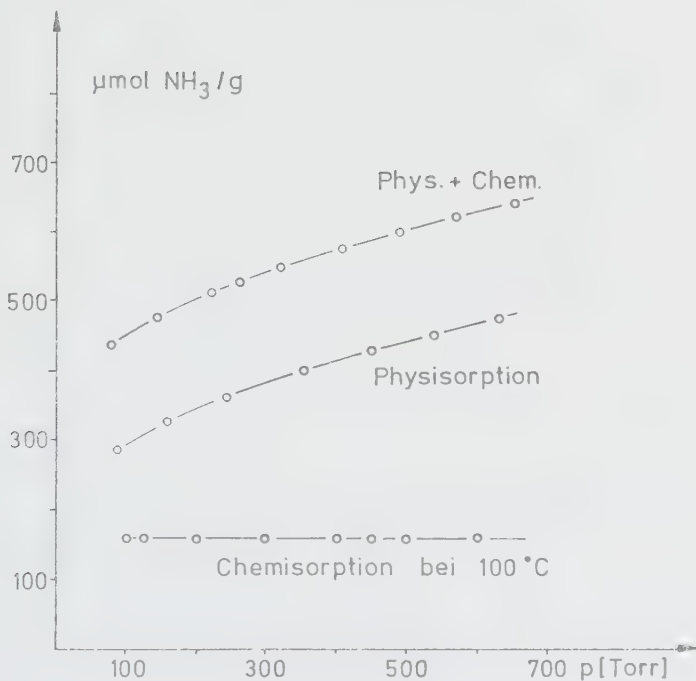


Abb. 3.30. NH_3 -Adsorption an TiO_2 P 25 V als Funktion des Gleichgewichtsdruckes. Die Reaktion wurde bei 100°C durchgeführt.

3.3.2.4. Temperatur-programmierte Desorption (TPD) von Ammoniak

In den letzten Kapiteln wurde deutlich, daß die adsorbierte Ammoniakmenge stark von der Reaktionstemperatur abhängt. Um noch mehr Informationen über das System $\text{NH}_3 - \text{TiO}_2$ zu erhalten, wurde eine Temperatur-programmierte Desorption (TPD) durchgeführt. Bei der TPD handelt es sich um ein Verfahren, das Aussagen über ablaufende Desorptionsprozesse gestattet. Durch Temperaturerhöhung werden Teilchen von der untersuchten Oberfläche desorbiert und massenspektroskopisch analysiert. Im folgenden wird einfachheitshalber nur noch von den Massen xx gesprochen und nicht von dem Verhältnis m/e.

In Abbildung 3.31. werden die Massen 18 (H_2O), 17 (OH und NH_3) und 28 (N_2 und CO) verfolgt.

Die Untersuchung wurde an der Probe $-160 \mu\text{mol NH}_3/\text{g P 25 V}$ durchgeführt.

Die Kurve von der Masse 18 durchläuft bei 100°C ein Maximum (physisorbiertes Wasser) und geht in eine Schulter bei 160°C über (chemisorbiertes Wasser). Die gleiche Kurve erhält man auch für unbelegtes $\text{TiO}_2 \text{ P 25 V}$. Dies scheint ein Indiz dafür zu sein, daß keine starken Wechselwirkungen zwischen adsorbiertem Ammoniak einerseits und physi- bzw. chemisorbiertem Wasser andererseits, bestehen. Sonst müßte eine Temperaturverschiebung der Peaks stattfinden.

Ein leichter Anstieg bei 80°C mit einem sehr breiten Maximum bei 175°C charakterisieren die Kurve der Masse 28. Ab 360°C nimmt die Bildung von Stickstoff dann kaum erkennbar zu.

Der Desorptionspeak für die Masse 17 -die von OH oder NH_3 herrühren könnte- liegt bei etwa 175°C . Aus dem Vorliegen der Wasserkurve (Masse 18) erkennt man jedoch deutlich, daß es sich bei dem Maximum der Masse 17 nur um Ammoniak handeln kann. Weiteren Aufschluß geben die Massen 15 (NH) und 14(N),

die aufgrund der resultierenden Unüberschaubarkeit nicht eingezeichnet wurden.

Mittels eines einfachen Verfahrens ist es möglich den Beginn und das Maximum der Ammoniak - Desorption genau zu bestimmen. Verfolgt man die Desorption von Wasser an unbelegtem

TiO_2 P 25 V, so beobachtet man, daß das Verhältnis der Massen 18 (H_2O) und 17 (OH) über den gesamten Temperaturbereich konstant ist. Erfolgt nun zu einem bestimmten Zeitpunkt die Desorption eines Teilchens mit der Masse 17, so kann dies sofort am veränderten Massenverhältnis von 17 zu 18 erkannt werden.

In Abbildung 3.32. ist das Verhältnis der Massen 17 zu 18 gegen die Temperatur aufgetragen. Die Kurve stammt von den TPD - Werten der Abbildung 3.31.

Bei 60°C beginnt die Desorption von adsorbiertem Ammoniak und erreicht bei 185°C ihr Maximum. Ab 370°C sollte sich kein NH_3 mehr auf TiO_2 P 25 V befinden.

Mit Hilfe dieser Kurve lassen sich auch die Ergebnisse der Adsorption von Ammoniak an Titandioxid bei verschiedenen Temperaturen gut interpretieren.

So ist bei 160°C nur noch ein Restgehalt von $36 \mu\text{mol NH}_3$ auf der TiO_2 - Oberfläche (vgl. Abb. 3.28.) zu finden. Bei dieser Temperatur befindet man sich schon knapp unterhalb des Desorptionsmaximums (Abb. 3.32.), was auch die geringe restliche Adsorptionsmenge erklärt.

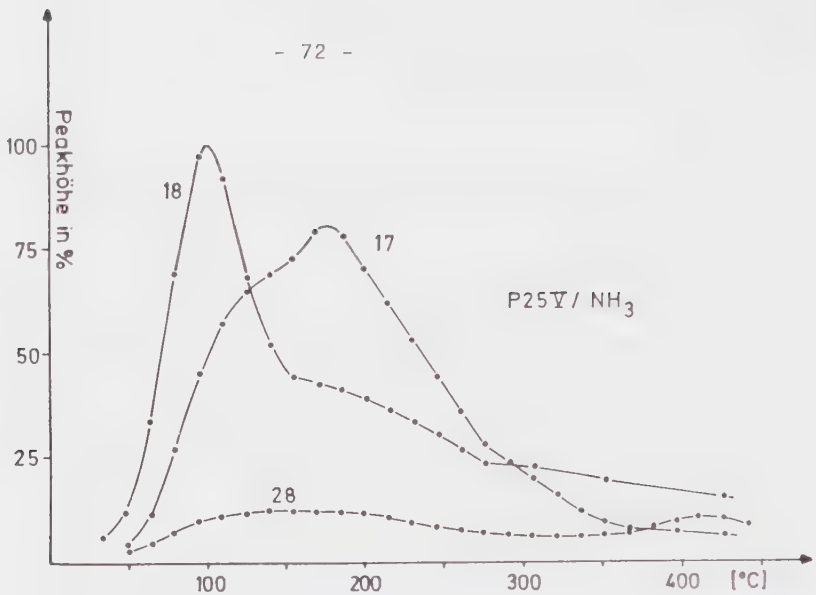


Abb. 3.31. TPD-Spektrum von mit NH₃ belegtem P 25 V. Die Beladungsmenge beträgt 160 µmol NH₃/g. Heizrate 6,5 K/min.

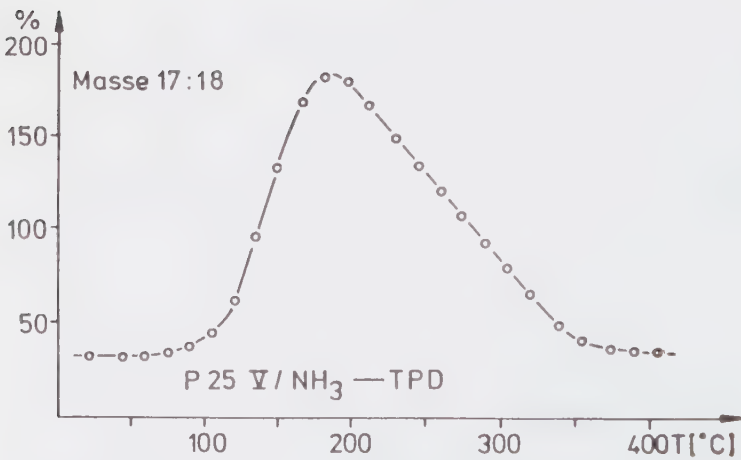


Abb. 3.32. Verhältnis der Massen 17:18 als Funktion der Desorptionstemperatur. Die Werte stammen aus Abb. 3.31.

3.3.2.5. UV - Bestrahlung von mit Ammoniak belegtem TiO_2

Die Bestrahlungen von mit Ammoniak belegtem TiO_2 wurden im Massenspektrometer durchgeführt. Das hatte den Vorteil, daß die entstehenden Produkte sofort analysiert werden konnten. Die Probe wurde im Massenspektrometer eine halbe Stunde auf 200°C erhitzt. Nach Erreichen eines Vakuums von $2 \cdot 10^{-7}$ Torr oder besser, wurde die UV - Lampe, die sich im Abstand von 1 cm von der Probe befand, eingeschaltet. Alle 2-3 Minuten wurde ein neues Spektrum aufgenommen. Der Versuch konnte nach ca. 20 Minuten abgebrochen werden.

Die Proben wurden bei 200°C entgast, da die UV - Lampe in einem Abstand von 1 cm eine Aufheizung der Probe auf maximal 180°C bewirkt. Aufgrund dieser Temperaturerhöhung würde man sonst hauptsächlich Desorptionspeaks der betreffenden Teilchen erhalten.

Die Maxima aller UV - Bestrahlungsversuche im Massenspektrometer nach 5 min lassen sich vor allem durch die Einbrennzeit der UV - Lampe (3-5 min) und in geringerem Maße durch die Temperaturänderung während der Einbrenndauer erklären.

Abbildung 3.33. zeigt einen starken Anstieg der Massen 18 (H_2O), 17 (NH_3) und 28 (N_2) durch UV - Einwirkung. Daß es sich bei Masse 17 vorwiegend um eine Desorption des adsorbierten Ammoniaks durch UV - Licht handelt, beweist Abb. 3.34.. Weiterhin scheint eine Bildung von Stickstoff wahrscheinlich.

Zu maximal 2,5 Prozent ist noch die Masse 30 (NO) zu erkennen.

Die Bestrahlung von adsorbiertem Ammoniak an TiO_2 mit UV - Licht produziert, wie Abbildung 3.33. zeigt, N_2 und NO , gleichzeitig wird Ammoniak von der Probe abgegeben.

Zusammenfassung des Abschnitts 3.3.

Zusammenfassend läßt sich bemerken, daß die adsorbierte Ammoniakmenge an TiO_2 von der Reaktionstemperatur abhängt. Bestrahlung von NH_3/TiO_2 - Präparaten bewirkt einerseits die Bildung von N_2 und NO , andererseits die Desorption von Ammoniak.

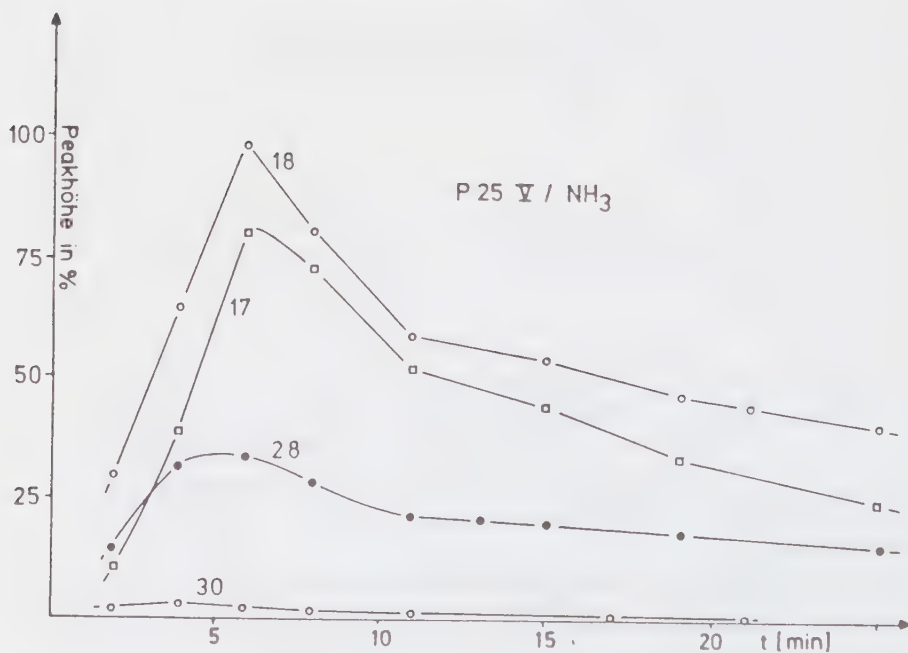


Abb. 3.33. Massenspektroskopisch verfolgte Gasdesorption bei der UV-Bestrahlung von mit NH_3 belegtem P 25 V in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer.
Belegungsmenge: $160 \mu\text{mol NH}_3/\text{g}$.

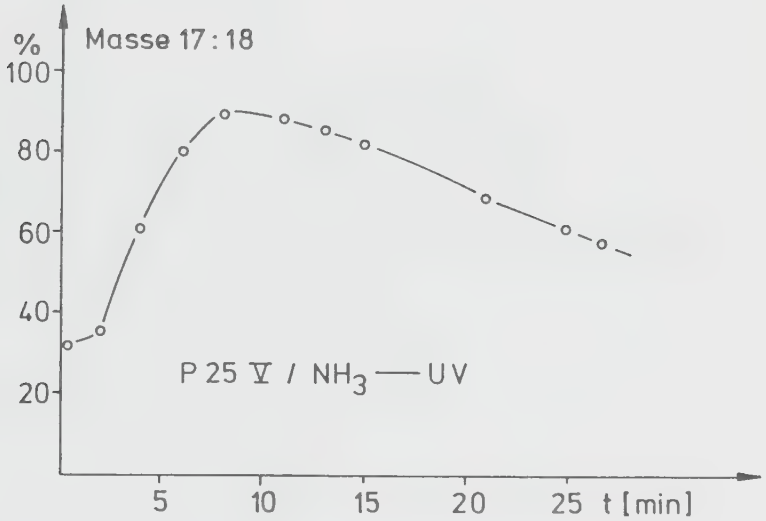


Abb. 3.34. Verhältnis der Massen 17:18 in Abhängigkeit von der UV-Bestrahlungsdauer. Die Werte stammen aus Abb. 3.33.

3.4. Ammoniumsalze

3.4.1. Ammoniumsalze und UV - Licht

Die Bestrahlung einer 0,1 n NH_4Cl - Lösung während 6 h unter Luft mit UV - Licht blieb ergebnislos.

Wird Chlorid durch Bromid ersetzt, erhält man das gleiche Ergebnis. Selbst nach einer Bestrahlungsdauer von 90 Stunden konnten keine Oxidationsprodukte nachgewiesen werden.

Das Ammoniumion ist wie das Ammoniak - Molekül photochemisch inert.

3.4.2. Ammoniumsalze und Titandioxid

Die UV - Bestrahlungen erfolgten in bereits bekannter Weise. Die Suspensionen von 200 mg TiO_2 P 25 V in 25 ml 0,1 n $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{Br})$ - Lösung wurden in verschlossenen 50 ml-Rundkolben bestimmte Zeiten unter Rühren UV - bestrahlt. Nach Absaugen mit Hilfe einer Membranfilternutsche wurde die Lösung auf Oxidationsprodukte untersucht.

Auch bei Verwendung des Photokatalysators TiO_2 ließen sich keine stickstoffhaltigen Zersetzungsprodukte nachweisen, selbst als die Bestrahlungszeit auf 140 Stunden verlängert wurde.

3.4.3. Temperatur-programmierte Desorption von mit NH_4Cl belegtem TiO_2

Abbildung 3.35. zeigt die Desorptionskurven für die Massen 18 (H_2O), 17 (NH_3 und OH) und 36 (HCl). Die Probe wurde durch Imprägnierung von TiO_2 mit einer wässrigen NH_4Cl - Lösung hergestellt ($200 \mu\text{mol NH}_4\text{Cl/g P 25 V}$).

Aus Abb. 3.36. ermittelt man für unbelegtes TiO_2 ein Maximum der Wasserdesorption bei 100°C und den Beginn der Schulter bei 160°C . Die Masse 28 (Stickstoff) ist über den ganzen Temperaturbereich konstant und die Kurve der Masse 17 (OH) zeigt die gleichen Charakteristika wie die der Masse 18. Augenscheinlich ist die Verschiebung des Maximums und der Schulter in der Kurve der Masse 18 zu höheren Temperaturen (um ca. 20°C) bei mit NH_4Cl belegtem TiO_2 , im Vergleich zu unbelegtem P 25 V. Dies deutet auf eine Wechselwirkung zwischen Ammoniumchlorid und dem sorbierten Oberflächenwasser.

Die Kurve für die Masse 17 besitzt bei ca. 260°C ein zweites kleines Maximum, das die Desorption von Ammoniak anzeigt. Ab 165°C ist deutlich die Bildung von HCl (Masse 36) zu erkennen, das als Zersetzungsprodukt aus NH_4Cl an der TiO_2 -Oberfläche entsteht. HCl scheint fester als NH_3 an die TiO_2 -Oberfläche gebunden zu sein, da das Desorptionsmaximum von HCl bei höheren Temperaturen als das von NH_3 zu beobachten ist.

Aus Abb. 3.37. kann exakt der Beginn der NH_3 - Desorption bestimmt werden. Er liegt bei 165°C , während sich das Maximum bei 310°C befindet.

Ein Vergleich mit Abb. 3.32. zeigt, daß die Desorptionskurve von Ammoniak um ca. 100°C gegen höhere Temperaturen verschoben ist.

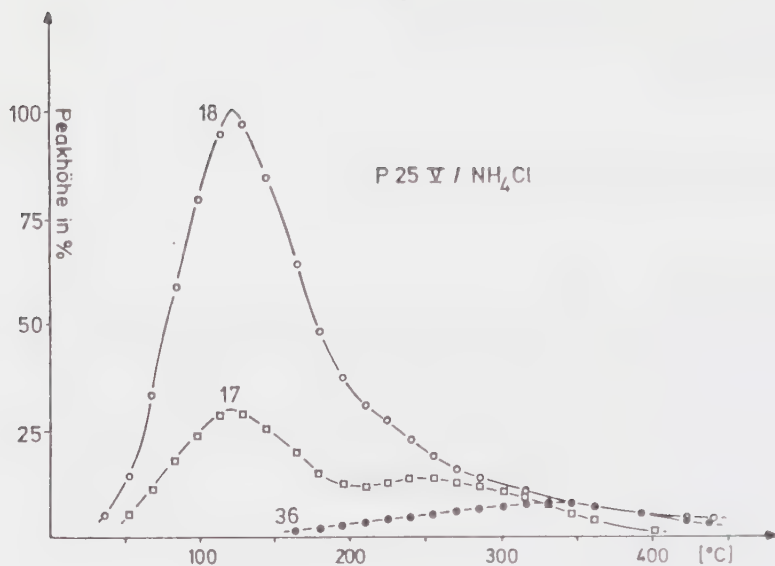


Abb. 3.35. TPD-Spektrum von mit NH_4Cl belegtem P 25 V. Die Belegungsmenge beträgt $200 \mu\text{mol NH}_4\text{Cl/g}$. Heizrate $6,5 \text{ K/min}$.

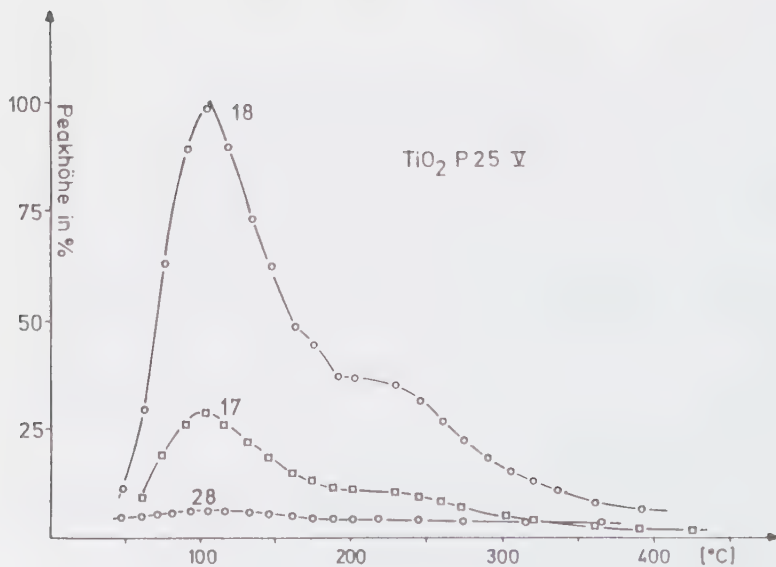


Abb. 3.36. TPD-Spektrum von TiO_2 P 25 V. Heizrate $6,5 \text{ K/min}$.

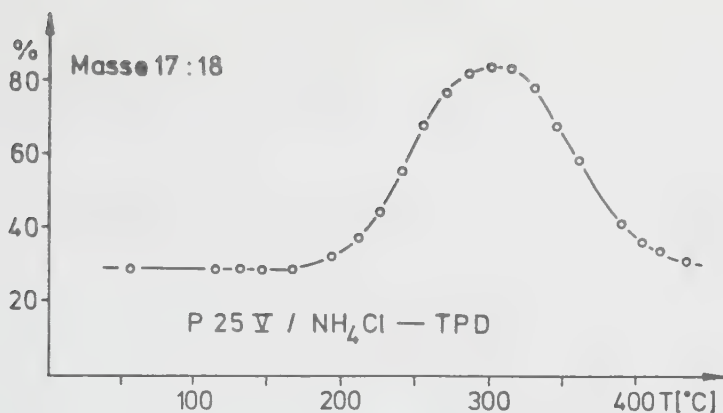


Abb. 3.37. Verhältnis der Massen 17:18 als Funktion der Desorptionstemperatur. Die Werte stammen aus Abb. 3.35.

3.4.4. UV - Bestrahlung von mit NH_4Cl belegtem TiO_2

Aus dem Verhältnis der Massen 17 zu 18 in Abb. 3.38. erkennt man, daß durch Einwirkung von UV - Licht, Ammoniak von der TiO_2 - Oberfläche desorbiert wird. Die Masse 36 (HCl) tritt nicht auf. Die Bildung von geringen Mengen NO (Masse 30) durch UV - Licht aus Ammoniumchlorid scheint gesichert.

Wäßrige Ammoniumchloridlösungen werden durch UV - Licht nicht angeregt, selbst wenn TiO_2 als Photokatalysator zugegen ist. Die Desorption von Ammoniumchlorid von der TiO_2 - Oberfläche beginnt bei 165°C . Als Zersetzungsprodukte können NH_3 und HCl nachgewiesen werden.

Die Desorptionskurve von NH_3 aus NH_4Cl ist um ca. 100°C gegen höhere Temperaturen verschoben, im Vergleich zu der Desorptionskurve von chemisorbiertem NH_3 (vgl. Abb. 3.32. und 3.37.).

Eine Wechselwirkung zwischen adsorbiertem Ammoniumchlorid und Oberflächenwasser scheint aufgrund der Verschiebung der Wasserdesorptionskurve um ca. 20°C zu bestehen.

Bei UV - Bestrahlung wird Ammoniak von der TiO_2 - Oberfläche desorbiert. Eine Desorption von HCl konnte hingegen nicht beobachtet werden, außerdem scheint auch NO zu entstehen.

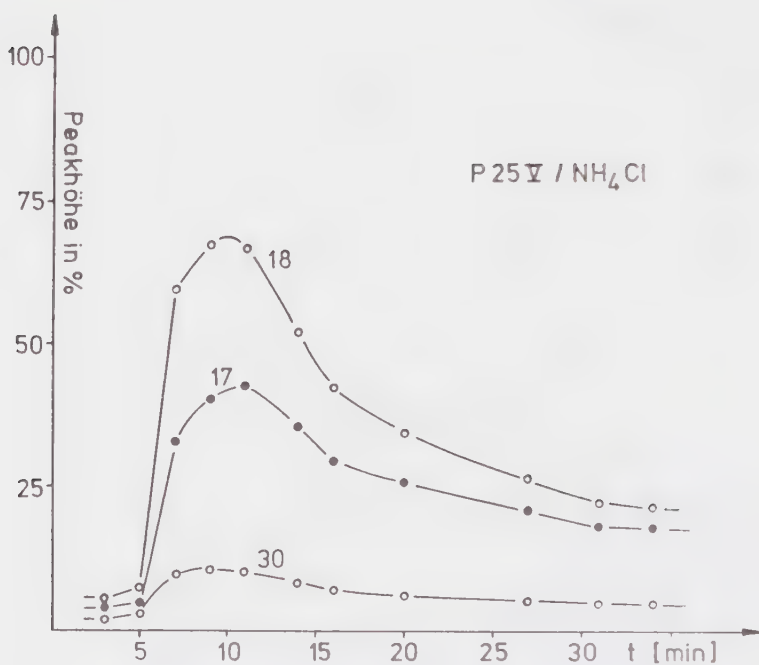


Abb. 3.38. Massenspektroskopisch verfolgte Gasdesorption bei der UV-Bestrahlung von mit NH₄Cl belegtem P 25 V in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer.
Belegungsmenge: 200 μmol NH₄Cl/g.

3.5. Hydrazin

3.5.1. Hydrazin - Dihydrochlorid

3.5.1.1. Hydrazin - Dihydrochlorid und UV - Licht

Die Bestrahlungen erfolgten, wie bereits beschrieben, mit 25 ml 0,1 m Hydrazin - Dihydrochlorid - Lösung unter Luft. Der Nachweis von Ammoniak, Nitrit und Nitrat blieb negativ, selbst bei Verlängerung der Bestrahlungszeit auf mehrere Stunden.

3.5.1.2. Hydrazin - Dihydrochlorid und Titandioxid

Die Verwendung von Anatas als Photokatalysator soll keinen Einfluß auf die Reaktion von Hydrazin - Dihydrochlorid mit O_2 an TiO_2 besitzen. Wie Oosawa (84) berichtete, können nur mit Hilfe eines Pt/TiO_2 - Katalysators Reaktionsprodukte beobachtet werden.

Die Untersuchungen wurden mit TiO_2 P 25 V und der Anatas - Probe -UEB Titanoxihydrat- durchgeführt (Abb. 3.39. und 3.40.).

Als Reaktionsprodukt konnte nur Ammoniak nachgewiesen werden. Nitrit und Nitrat wurden in keinem Fall beobachtet.

Das Fehlen von Nitrit kann mit dessen Zersetzung bei der Reaktion mit Hydrazin in stark saurem Medium erklärt werden. Die Bildung von Nitrit und Nitrat aus entstandenem Ammoniak

kann nicht erfolgen, da dieser in saurer Lösung zu NH_4^+ reagiert und dieses Ion, wie im letzten Kapitel gezeigt, gegenüber photochemischen Einflüssen inert zu sein scheint.

Andererseits könnten als Oxidationsprodukte flüchtige Stickstoffspezies wie N_2 , N_2O oder NO entstehen.

Die Bildung von Ammoniak durch die Anatas - Probe -UEB Titanoxihydrat- läuft bis 16 Stunden linear, um dann etwas abzuflachen.

Langzeitversuche mit P 25 V ergaben selbst nach 90 Stunden Bestrahlungszeit noch eine Linearität der Ammoniak - Produktion (Abb. 3.39.).

Die nach 16 Stunden gebildeten Ammoniakmengen bei P 25 V und UEB Titanoxihydrat waren ungefähr gleich.

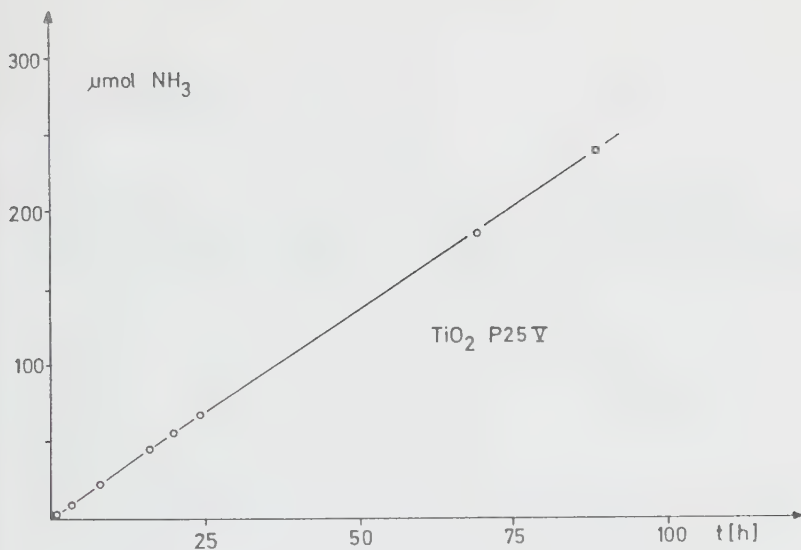


Abb. 3.39. Ammoniakbildung bei der Photooxidation einer 0,1 m wässrigen Hydrazin-Dihydrochlorid-Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

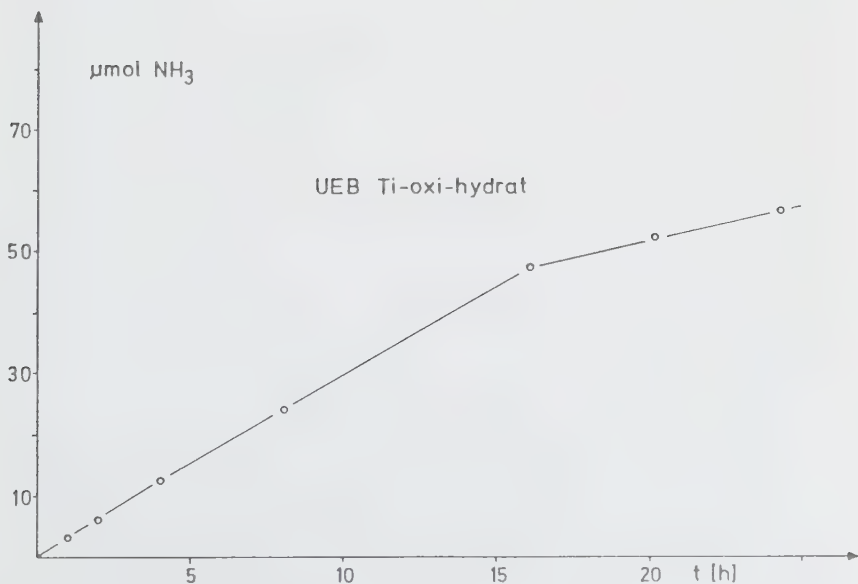


Abb. 3.40. Ammoniakbildung bei der Photooxidation einer 0,1 m wässrigen Hydrazin-Dihydrochlorid-Lösung als Funktion der Bestrahlungs-

3.5.2. Hydrazinhydrat

3.5.2.1. Hydrazinhydrat und UV - Licht

Ebenso wie bei Hydrazin - Dihydrochlorid kann durch Einwirkung von UV - Licht auf eine 0,1 m Lösung von Hydrazinhydrat unter Luft keine Photoreaktion hervorgerufen werden.

3.5.2.2. Hydrazinhydrat und Titandioxid

Durch die Verwendung des Photokatalysators P 25 V erhält man eine ähnliche Ammoniak - Bildungskurve wie bei $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2 \text{HCl}$. Ab 16 Stunden Bestrahlungszeit (unter Luft) knickt die Kurve jedoch stark ab. Interessant scheint die Beobachtung, daß alle länger bestrahlten TiO_2 - Proben (ab 16 h) blau gefärbt sind, was für eine Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} spricht. Diese Tatsache könnte das Abflachen der Ammoniakkurve erklären, da die Reduktion von Hydrazin zu Ammoniak wahrscheinlich zu Gunsten der Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} in den Hintergrund tritt.

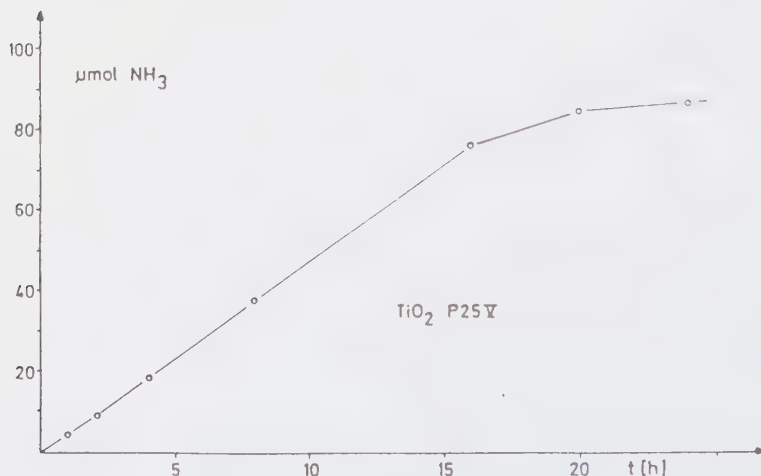


Abb. 3.41. Ammoniakbildung der Photooxidation einer 0,1 m wäßrigen Hydrazinhydrat-Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

3.5.2.3. Massenspektroskopische Untersuchungen

Durch Temperaturerhöhung kann eine Ammoniak - Desorption von der Oberfläche einer mit Hydrazin - Dihydrochlorid belegten TiO_2 - Probe bewirkt werden.

Einstrahlung von UV - Licht verursacht die Bildung von NO (Masse 30) sowie die Desorption von Ammoniak. N_2O konnte nicht beobachtet werden.

Zusammenfassung des Abschnittes 3.5.

Das Hydrazin - Molekül ist in wäßriger Lösung photochemisch inert.

Mit Titandioxid als Photokatalysator entsteht Ammoniak, aber kein Nitrit und Nitrat. Die Bildung von flüchtigen Stickstoffspezies ist wahrscheinlich.

Die Ammoniak - Bildungsrate ist über einen großen Bereich konstant.

UV - Bestrahlung von mit $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2 \text{HCl}$ belegtem TiO_2 bewirkt die Bildung von NO sowie die Desorption von Ammoniak von der TiO_2 - Oberfläche.

3.6.Nitrit

3.6.1.Nitrit und UV - Licht

Die photochemischen Reaktionen wurden mit nur einer UV - Lampe durchgeführt. Der Abstand zwischen Lichtquelle und Bestrahlungsgefäß betrug 12 cm.

Untersucht wurden 0,1 m Lösungen aus KNO_2 und NaNO_2 . Bei Bestrahlungszeiten von bis zu 90 Stunden trat keine erkennbare Änderung des Nitritgehaltes auf, was darauf schließen läßt, daß es sich auch bei Nitrit um ein photochemisch stabiles Ion handelt. Die Bestrahlungen wurden unter Luft durchgeführt.

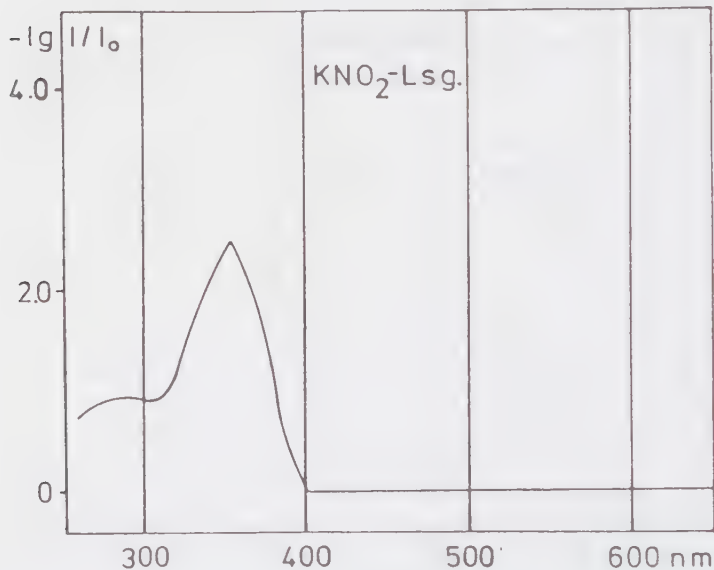


Abb. 3.42. UV-VIS-Spektrum einer 0,1 m wäßrigen KNO_2 -Lösung.

3.6.2.Nitrit und Titandioxid

3.6.2.1.Zeitabhängigkeit

Es wurden 25 ml 0,1 m KNO_2 - Lösung mit 200 mg P 25 V versetzt und UV - bestrahlt. Mit Titandioxid als Photokatalysator entsteht Ammoniak, Nitrat und in ganz geringen Konzentrationen Hydrazin (ca. 1 $\mu\text{mol}/25$ ml bei Bayer Rutil). Die Nitratmengen nehmen allgemein mit der Bestrahlungszeit zu, wogegen die Ammoniakkonzentration nach 1 Stunde ein Maximum durchläuft, um dann fast auf Null zurück zu gehen (Abb. 3.43.-3.49.). Ähnliche Ergebnisse erhielt B. Amberg (135) bei photoelektrochemischen Versuchen mit TiO_2 in KNO_2 - Lösung.

Der pH-Wert der Suspension, der zu Beginn der Bestrahlung neutral war ($\text{pH}=6,9$), stieg während den ersten Stunden der UV - Bestrahlung leicht an ($\text{pH}=7,3$). Nach zwei Wochen UV - Bestrahlung betrug der pH - Wert 7,8; nach drei Wochen war er auf 7,5 zurückgegangen.

Die geringsten Nitratmengen produzierte Bayer Anatas gefolgt von Bayer Rutil und P 25 V. Annähernd die doppelten Mengen konnten mit UEB Titanoxihydrat erhalten werden.

In der ersten Stunde wurde von TiO_2 P 25 V das höchste Ammoniakergebnis erzielt, gefolgt von Bayer Rutil. Bereits einen starken Rückgang wies Bayer Anatas auf, während UEB Titanoxihydrat nur noch ca. 5 Prozent der von P 25 V erzielten Produktion erreichte.

Es stellt sich die Frage, was mit dem gebildeten Ammoniak passiert, dessen Konzentration mit zunehmender Bestrahlungszeit wieder stark zurückgeht.

Da ein Entweichen des Ammoniaks aus den Bestrahlungsgefäßen nicht möglich ist, muß er durch eine chemische Reaktion vernichtet werden. Diese Reaktion wurde bereits in Kapitel 3.3.1. beschrieben: Ammoniak in wäßriger Lösung wird in Gegenwart von TiO_2 und O_2 durch UV - Licht zu Nitrit und Nitrat oxidiert.

Warum sollte aber entstandener Ammoniak eher mit TiO_2 reagieren als Nitrit, das zudem noch in 50mal höherer Konzentration vorliegt?

Wie in Kapitel 3.3.1. liegen auch hier zwei Konkurrenz - Reaktionen vor. Einerseits die Adsorption von NH_3 und dessen Oxidation durch h^+ zu Nitrit und Nitrat, andererseits die Adsorption von Nitrit mit anschließender Photodisproportionierung in Ammoniak und Nitrat an Titandioxid.

Es scheint, daß die Adsorption von Ammoniak an TiO_2 stärker ist als die von Nitrit bei gleichen Nitrit- und Ammoniakkonzentrationen und/oder die Bindung von Ammoniak zu TiO_2 stärker ist als die von Nitrit (Desorptionsverhalten - siehe Adsorptionsisothermen).

Die Antwort auf die letzte ungeklärte Frage -warum entsteht innerhalb der ersten Stunde soviel Ammoniak- könnte lauten: es muß sich zuerst ein bestimmtes Redoxpotential einstellen, damit die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten wirksam werden können. Dieses Potential ist zu dem Zeitpunkt erreicht, wenn die Ammoniakkonzentration abzunehmen beginnt.

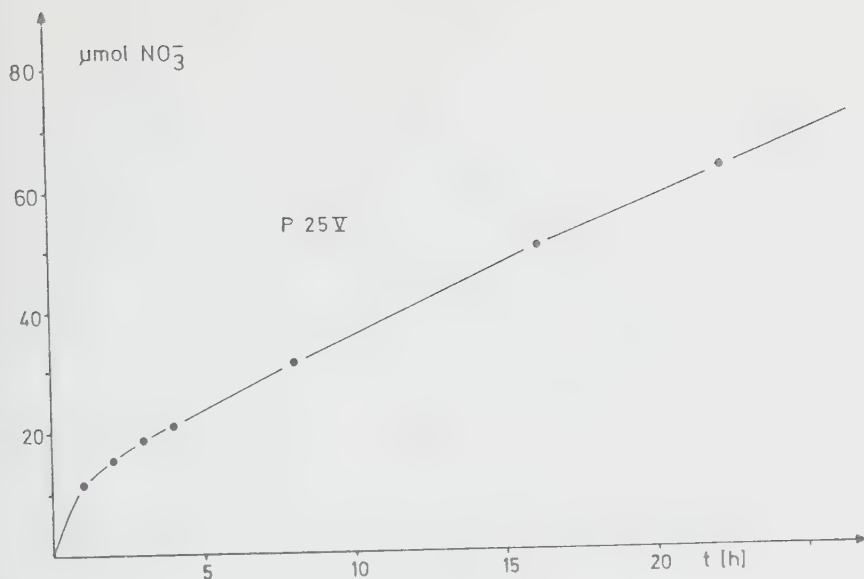


Abb. 3.43. Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,1 m wäßrigen KNO_2 -Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit. Die Einwaage an TiO_2 betrug 200 mg, das Lösungsvolumen 25 ml.

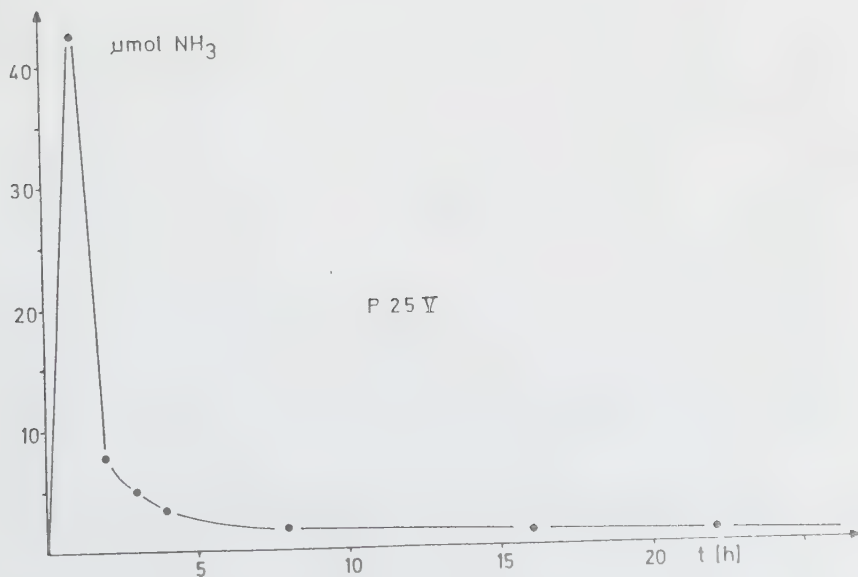


Abb. 3.44. Ammoniakbildung bei der Photooxidation einer 0,1 m wäßrigen KNO_2 -Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit. Die Einwaage an TiO_2 betrug 200 mg, das Lösungsvolumen 25 ml.

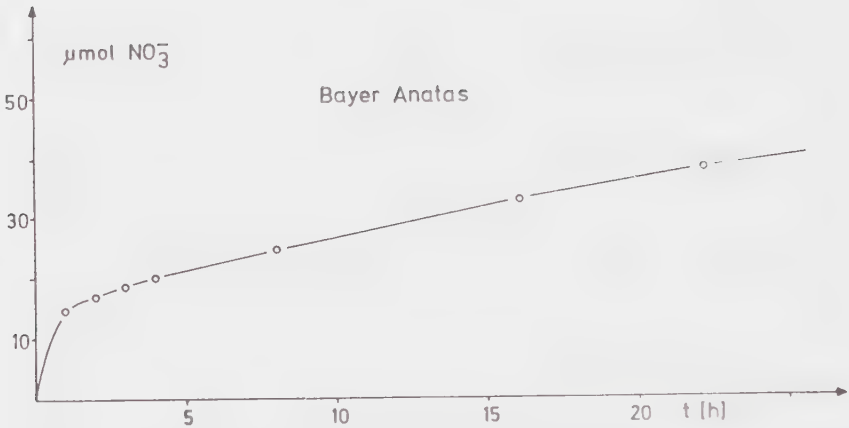


Abb. 3.45. Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,1mwäßrigen KNO_3 -Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit. Die Einwaage an TiO_2 betrug 200 mg, das Lösungsvolumen 25 ml.

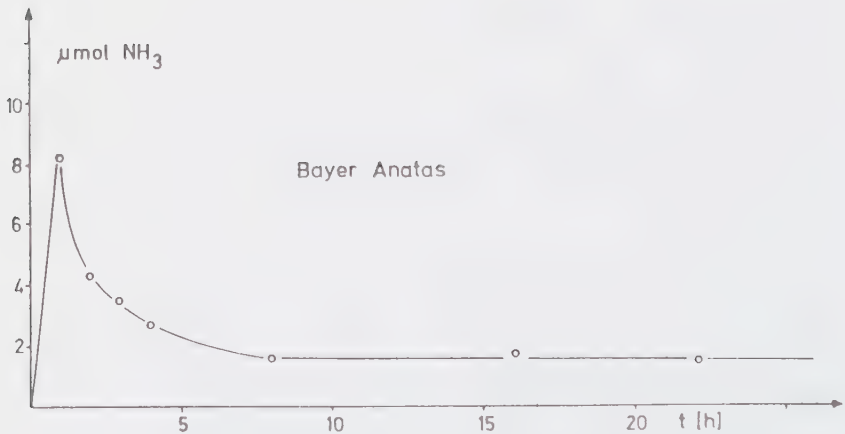


Abb. 3.46. Ammoniakbildung bei der Photooxidation einer 0,1 mwäßrigen KNO_3 -Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit. Die Einwaage an TiO_2 betrug 200 mg, das Lösungsvolumen 25 ml.

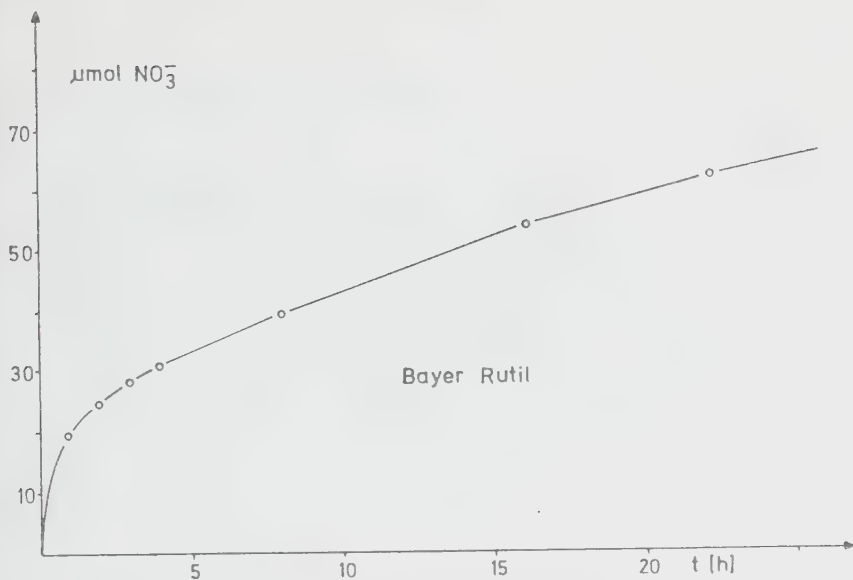


Abb. 3.47. Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,1mwäßrigen KNO_2 -Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit. Die Einwaage an TiO_2 betrug 200 mg, das Lösungsvolumen 25 ml.

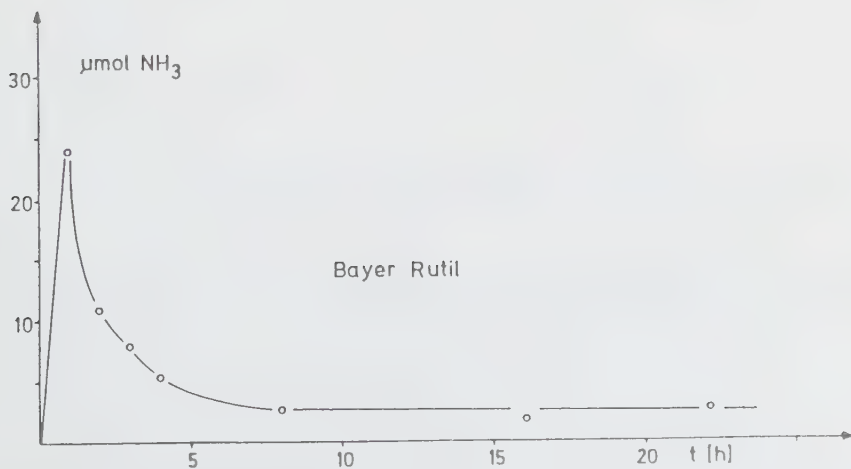


Abb. 3.48. Ammoniakbildung bei der Photooxidation einer 0,1 mwäßrigen KNO_2 -Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit. Die Einwaage

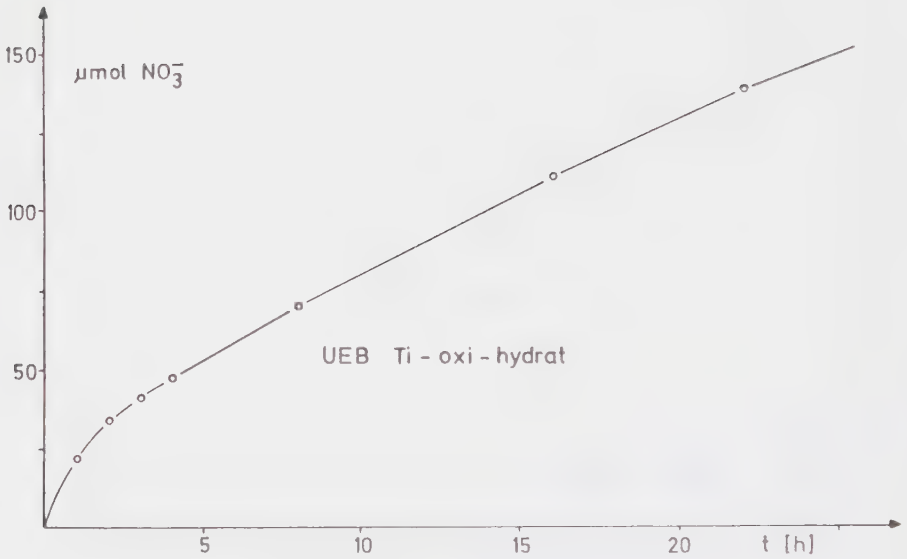


Abb. 3.49. Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,1m wäßrigen KNO_2 -Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit. Die Einwaage an TiO_2 betrug 200 mg, das Lösungsvolumen 25 ml.

3.6.2.2. Einwaageabhängigkeit

Eine Abhängigkeit von der TiO_2 - Einwaage bei der Bestrahlung von 0,1 m KNO_2 - Lösung scheint für die Nitratbildung gegeben zu sein. Eine optimale Suspensionsdichte wird mit 100 mg Katalysator in 25 ml Lösungsvolumen erreicht. Für die Ammoniakbildung konnte kein einheitlicher Gang festgestellt werden. Die Bestrahlungsdauer betrug jeweils 6 Stunden.

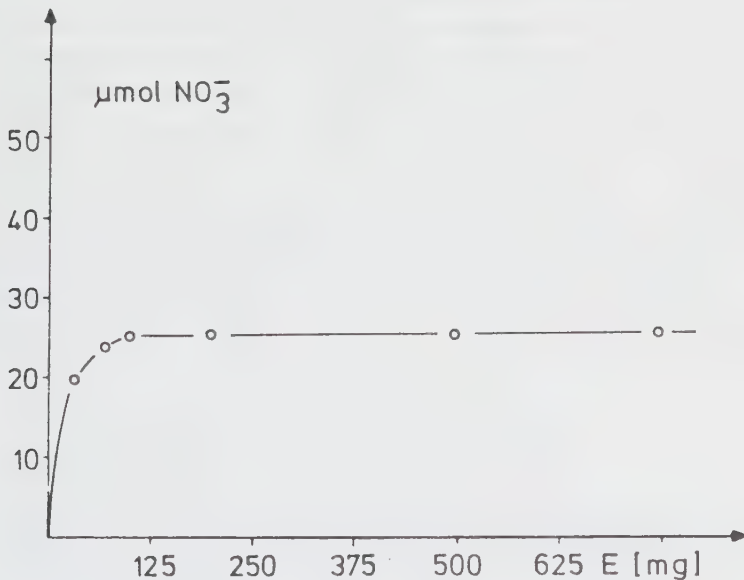


Abb. 3. 50. Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,1 m KNO_2 -Lösung in Abhängigkeit von der TiO_2 -Einwaage.

3.6.2.3. Bestrahlung unter Sauerstoff und Stickstoff

Die unter Sauerstoff bestrahlte Probe wies beim Öffnen starken Unterdruck auf, was auf einen Verbrauch des über dem Flüssigkeitsspiegel befindlichen Sauerstoffs hinweist. Zugleich färbte sich das im Kolben befindliche Restgas bei Luftzutritt intensiv braun und es konnte der charakteristische Geruch von NO_2 wahrgenommen werden. Es ist mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß sich im Inneren des Kolbens NO befand, das bei Berührung mit Luftsauerstoff braunes NO_2 bildete (Bestrahlungsdauer 88 h).

Unter Stickstoff wurde nur ein Drittel der unter Sauerstoff produzierten Nitratmenge gefunden. Der Ammoniak hatte nach beiden Versuchen eine Konzentration von 1-2 $\mu\text{mol}/25 \text{ ml}$.

3.6.2.4. Adsorptionsisotherme

Je 100 mg P 25 V wurden mit 50 ml KNO_2 - Lösung unterschiedlicher Konzentration versetzt und 18 Stunden unter Lichtaustausch bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach Abzentrifugieren des TiO_2 wurde der Nitritgehalt der überstehenden Lösung sowie der Ausgangskonzentration bestimmt. Die Nitritbestimmung ist im Kapitel Analytik beschrieben.

Aus den Differenzen der Ausgangs- und Endkonzentrationen konnten die Adsorptionswerte ermittelt werden.

Nitrit wird an TiO_2 in geringem Ausmaß adsorbiert. Die Maximalwerte der Adsorption liegen im Bereich von $22 \mu\text{mol/g TiO}_2$ P 25 V.

Dieser Sättigungswert wurde nach dem Langmuir'schen Adsorptionsmodell berechnet, das bei der Adsorption gültig zu sein scheint, da sich bei Auftragung des Quotienten "Gleichgewichtskonzentration/adsorbierte Menge" (c/x) gegen die Gleichgewichtskonzentration (c) eine lineare Abhängigkeit ergibt, aus der sich die Adsorptionskonstante k und die in monomolekularer Schicht adsorbierte Menge (x_m) ermitteln läßt.

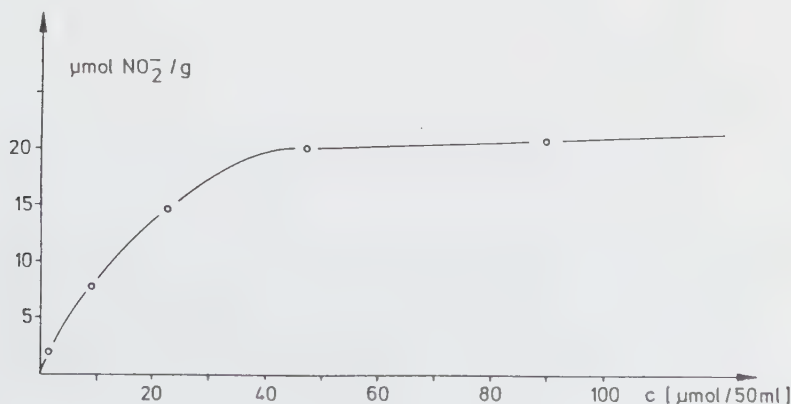


Abb. 3.51. Adsorption von Nitrit an TiO_2 P 25 V. Es wurde die adsorbierte Menge Nitrit pro Gramm TiO_2 als Funktion der Gleichgewichtskonzentration aufgetragen.

Langmuir - Gleichung: $x = x_m (k \cdot c / (1 + k \cdot c))$

c: Endkonzentration x: adsorbierte Menge bei c

k: Adsorptionskonstante x_m : adsorbierte Monoschicht

k = 0,0206 $x_m = 22$

Ausgangskonz. (jeweils in μmol Nitrit pro 50 ml)	Endkonzentration	adsorbierte Menge μmol Nitrit/g TiO_2
--	------------------	--

1,7	1,5	2,1
9,9	9,1	7,8
23,9	22,5	14,7
49,2	47,2	20,0
91,7	89,6	20,9
230,3	228,1	21,6

3.6.2.5. Temperatur-programmierte Desorption von mit KNO_2 belegtem TiO_2

Untersucht wurde eine mit $300 \mu\text{mol KNO}_2/\text{g P 25 V}$ belegte Probe.

Auf die Darstellung der Kurven für die Massen 18 (H_2O) und 17 (OH) wurde aus Gründen der Überschaubarkeit verzichtet. Die Kurven der Massen 18 und 17 wurden durch die Belegung nicht beeinflusst.

In Abbildung 3.52. sind die Massen 14 (N), 28 (CO und N_2), 30 (NO) und 32 (O_2) aufgetragen.

Die Zersetzung von Nitrit scheint bei ca. 170°C zu beginnen, da bei dieser Temperatur die Bildung von NO einsetzt, die bei ca. 265°C ein Maximum durchläuft. Einen ähnlichen Verlauf der Kurve stellt man bei Masse 28 fest. Es handelt sich dabei um Stickstoff und nicht um CO , was aus den Kurven der Massen 14 und 12 erkennbar ist, wobei letztere nicht aufgeführt wurde. Die Bildung von Sauerstoff setzt erst bei 400°C ein.

Erhitzt man KNO_2 allein (ohne TiO_2), so beobachtet man erst ab 280°C NO - Bildung. Dies bedeutet, daß KNO_2 auf TiO_2 sich anders verhält als reines KNO_2 .

3.6.2.6. UV - Bestrahlung von mit KNO_2 belegtem TiO_2

Die Bildung von NO ist charakteristisch für die UV - Bestrahlung eines mit $300 \mu\text{mol KNO}_2/\text{g P 25 V}$ belegten Präparates. Ebenso ist die Bildung von Stickstoff klar zu erkennen. Das Maximum für die Masse 18 (H_2O) liegt bei etwa 30 Prozent relativer Intensität. Da die Probe 45 min bei 200°C im Hoch-

vakuum erhitzt wurde, kann die Bildung von NO und N₂ nicht von einem Temperatureffekt herrühren (Abb. 3.53.).

Zusammenfassung des Kapitels 3.6.

Das Nitrition ist im wäßrigen Milieu gegen UV - Strahlung inert. An TiO₂ erfolgt Bildung von NO, Ammoniak und Nitrat, wobei letzteres mit der Bestrahlungsdauer zunimmt. Die Ammoniakproduktion erreicht nach einer Stunde ein Maximum, um dann auf einen Grenzwert von 1-2 µmol zurück zu gehen. Eine optimale Suspensionsdichte scheint für die Nitratbildung zu existieren.

Der Sättigungswert der Adsorptionsisotherme liegt bei 22 µmol/g TiO₂.

Durch Temperaturerhöhung wird das Nitrition auf der TiO₂ - Oberfläche zersetzt. Die Bildung von NO und N₂ beginnt bei 170°C, die von Sauerstoff bei 400°C.

UV - Bestrahlung an KNO₂/TiO₂ liefert NO und N₂.

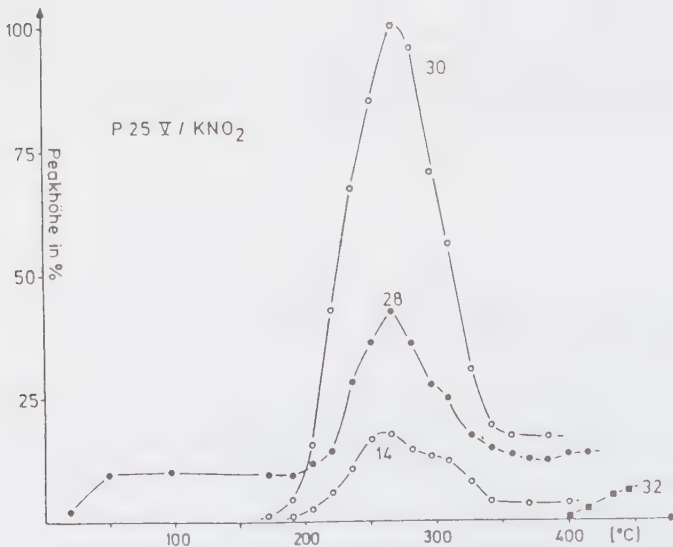


Abb. 3.52. TPD-Spektrum von mit KNO₂ belegtem P 25 V. Die Belegungsmenge beträgt 300 µmol Nitrit/g. Heizrate 6,5 K/min.

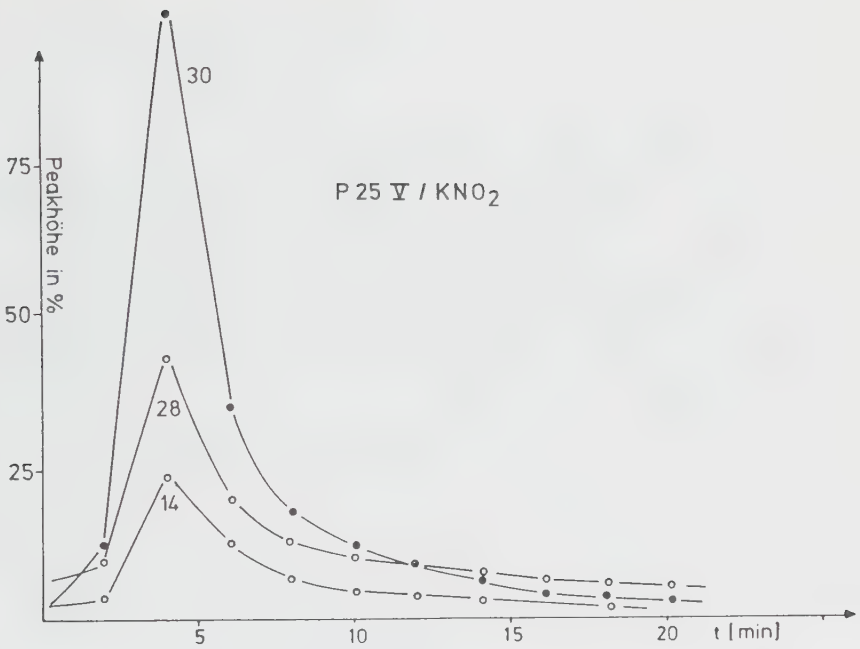


Abb. 3.53. Massenspektroskopisch verfolgte Gasdesorption bei der UV-Bestrahlung von mit KNO₂ belegtem P 25 V in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer. Belegungsmenge: 300 µmol KNO₂/g.

3.7.Nitrat

3.7.1.Nitrat und UV - Licht

Abbildung 3.54. zeigt das UV-VIS-Spektrum einer 0,1 m KNO_3 - Lösung, das eine Absorptionsbande bei 298 nm besitzt. Nach 5 stündiger UV - Bestrahlung einer wäßrigen KNO_3 - Lösung lassen sich keine Reduktionsprodukte nachweisen, was darauf schließen läßt, daß das Nitration im wäßrigen Milieu photochemisch stabil ist.

Wird Kaliumnitrat in einer Mischung aus Methanol und Wasser (4:1) bestrahlt, können nach 5 Stunden Spuren von Nitrit analysiert werden.

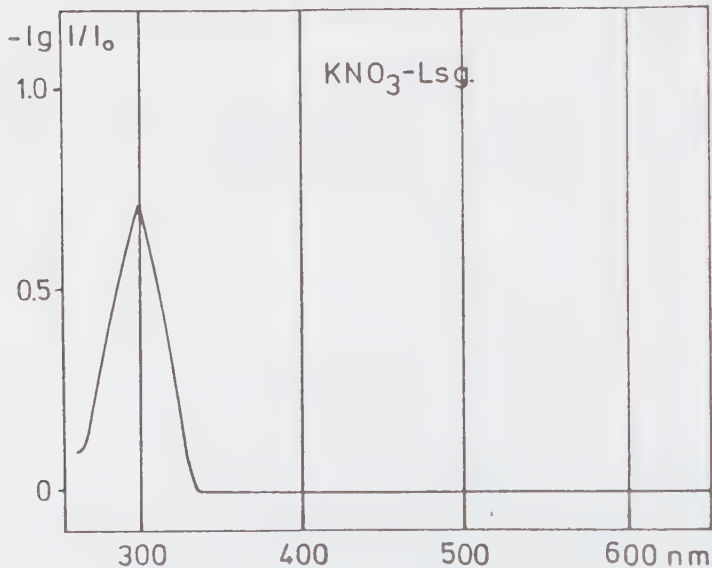


Abb. 3.54. UV-VIS-Spektrum einer 0,1 m wäßrigen KNO_3 -Lösung.

3.7.2.Nitrat und Titandioxid

Trotz Zusatz von TiO_2 lassen sich im wäßrigen Milieu keine Reduktionsprodukte wie Nitrit und Ammoniak beobachten, unabhängig davon, ob man unter Stickstoff oder unter Sauerstoff bestrahlt.

Erfolgt die UV - Bestrahlung an TiO_2 in einer Suspension aus $\text{KNO}_3/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ können nach 5 Stunden ca. 6 μmol Nitrit erhalten werden. Untersuchungen auf Ammoniak und Hydrazin blieben negativ.

3.7.3.Adsorptionsisotherme

Je 100 mg TiO_2 P 25 V wurden mit 50 ml KNO_3 - Lösung unterschiedlicher Konzentration versetzt und 23 Stunden unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach Abzentrifugieren des TiO_2 wurde der Nitratgehalt der überstehenden Lösung sowie der Ausgangskonzentration bestimmt. Die Nitratbestimmung erfolgte mit der Brucin - Methode.

Die Adsorptionswerte wurden aus den Differenzen der Ausgangs- und Endkonzentrationen bestimmt.

Nitrat wird ein wenig besser adsorbiert als Nitrit. Der Sättigungswert, der nach dem Langmuir'schen Modell berechnet wurde, beträgt 41 $\mu\text{mol/g}$ P 25 V.

$k = 0,591$

Ausgangskonz.	Endkonzentration	adsorbierte Menge
(jeweils in $\mu\text{mol Nitrat}/50\text{ ml}$)		$\mu\text{mol Nitrat}/\text{g P } 25\text{ V}$

4,48	4,35	1,3
20,7	19,3	13,8
37,2	34,6	26,2
72,5	68,5	40,2
125,0	120,9	40,7
188,1	184,0	40,9

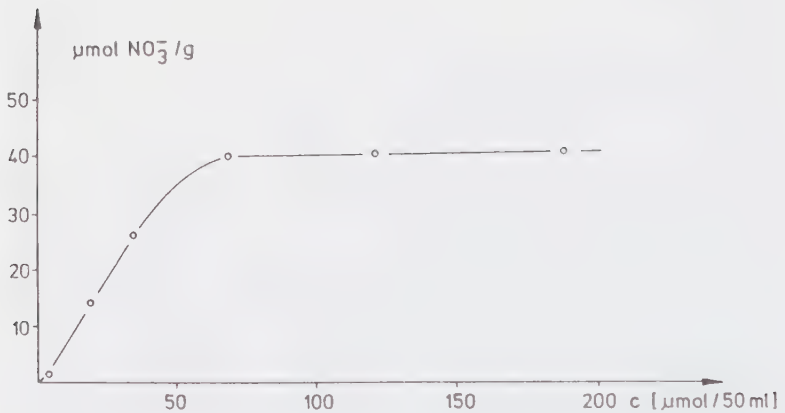


Abb. 3.55. Adsorption von Nitrat an TiO_2 , P 25 V. Es wurde die adsorbierte Menge Nitrat pro Gramm TiO_2 als Funktion der Gleichgewichtskonzentration aufgetragen.

3.7.4. Reaktion mit Wasserstoff

3.7.4.1. Reaktion mit Wasserstoff und Titandioxid

Es sollte untersucht werden, ob Nitrationen durch Wasserstoff an TiO_2 reduziert werden können.

Zu diesem Zweck wurde durch ein Reaktionsgefäß, das 300 ml 1 m KNO_3 - Lösung und 100 mg TiO_2 - P 25 V enthielt, ein definierter Wasserstoffstrom (1,56 ml/min) geleitet. Zu bestimmten Zeiten wurden Proben aus der Suspension entnommen. Bei Versuchen mit UV - Bestrahlung wurde die Lampe 15 min vor Versuchsbeginn eingeschaltet, um Schwankungen in der Strahlungsintensität zu vermeiden.

Auch ohne UV - Bestrahlung wurden Nitrit und Ammoniak als Reaktionsprodukte gefunden. Während die gebildete Nitritmenge pro Ansatz (ca. 22 μmol) über die Reaktionszeit von 3 Stunden relativ konstant blieb, wuchs die Ammoniakmenge mit der Zeit (30min-27 μmol ; 180min-44 μmol).

Offensichtlich kann Nitrat durch Wasserstoff an TiO_2 zu Nitrit und Ammoniak reduziert werden.

3.7.4.2. Reaktion mit Wasserstoff und TiO_2 unter UV - Licht

Als Reaktionsprodukte wurden wieder Nitrit und Ammoniak nachgewiesen.

Auch in diesem Fall blieb die Nitritmenge (ca. 8 μmol) über die Reaktionsdauer konstant, während die Ammoniakmenge nur langsam anstieg.

Unter UV - Licht wird weniger Ammoniak und Nitrit produziert, was auf die stärkere photochemische Reaktivität der beiden Spezies im Vergleich zur Nitrations zurückzuführen sein dürfte.

3.7.5. Temperatur-programmierte Desorption von mit KNO_3 belegtem TiO_2

Auf die Kurven für die Massen 18 (H_2O) und 17(OH) wurde wiederum verzichtet. Eine Beeinflussung durch die Belegung mit $300 \mu\text{mol KNO}_3/\text{g TiO}_2$ konnte nicht festgestellt werden. Abbildung 3.56. zeigt die Massen 30 (NO), 28 (CO und N_2), 14 (N) und 32 (O_2).

Die Zersetzung von KNO_3 scheint ab 165°C einzusetzen. Stickstoffmonoxid wird bei dieser Temperatur zum ersten Mal beobachtet. Das Maximum der NO - Bildung befindet sich bei 400°C . Sauerstoff erscheint bei 270°C und erreicht sein Maximum bei 405°C . Die Bildung von Stickstoff (und nicht von CO) beweist die Kurve der Masse 14. NO_2 kann nicht nachgewiesen werden, obwohl die Masse 46 im Massenspektrometer im Prinzip nachweisbar ist. Bei reinem KNO_3 wird die Bildung von NO ab einer Temperatur von 270°C beobachtet. Auch hier konnte die Masse 46 nicht nachgewiesen werden.

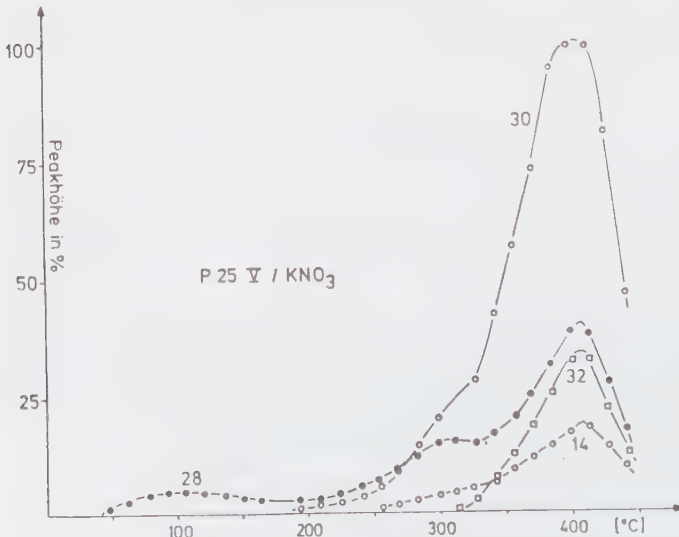


Abb. 3.56. TPD-Spektrum von mit KNO_3 belegtem P 25 V. Die Belegungsmenge beträgt $300 \mu\text{mol Nitrat/g}$. Heizrate $6,5 \text{ K/min}$.

3.7.6. UV - Bestrahlung von mit KNO_3 belegtem TiO_2

Durch UV - Bestrahlung von $300 \mu\text{mol KNO}_3 / \text{TiO}_2$ P 25 V erhält man unzweifelhaft NO und N_2 . Auch die Bildung von Sauerstoff in geringen Mengen kann beobachtet werden (Abb. 3.57.).

Die Bildung dieser Verbindungen ist mit Sicherheit nicht auf einen Temperatureffekt, sondern einzig und allein auf die Behandlung mit UV - Licht zurückzuführen.

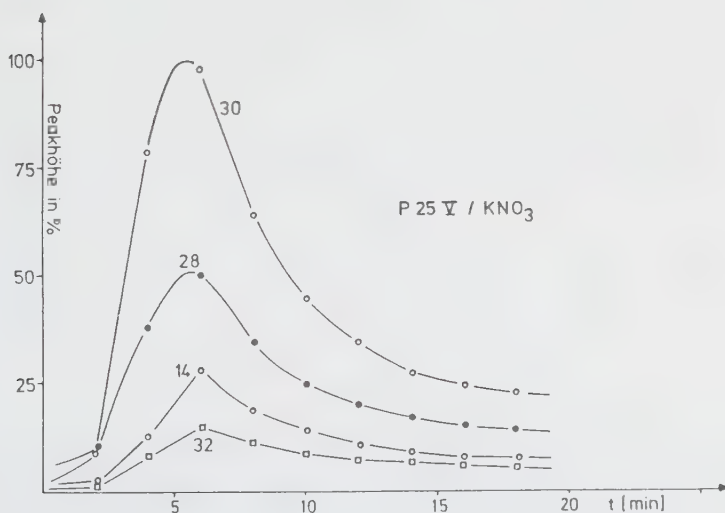


Abb. 3.57. Massenspektroskopisch verfolgte Gasdesorption bei der UV-Bestrahlung von mit KNO_3 belegtem P 25 V in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer.
Belegungsmenge: $300 \mu\text{mol NO}_3/\text{g}$.

Zusammenfassung des Abschnittes 3.7.

Die UV - Bestrahlung einer wäßrigen KNO_3 - Lösung mit und ohne TiO_2 blieb ergebnislos.

In einer Mischung aus $\text{KNO}_3/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ werden mit P 25 V einige μmol Nitrit produziert, aber kein Ammoniak.

Der Sättigungswert der Adsorptionsisotherme liegt bei $41 \mu\text{mol/g}$ P 25 V.

Durch Wasserstoff kann Nitrat an Titandioxid in geringen Mengen zu Nitrit und Ammoniak reduziert werden, wobei letzteres mit der Reaktionszeit zunimmt. Durch UV - Licht werden geringere Ausbeuten an Nitrit und Ammoniak erzielt, was auf die erhöhte photochemische Reaktivität dieser Verbindungen im Vergleich zu Nitrat zurück geführt werden kann.

Desorption von N_2 , NO und O_2 wird durch Erhitzen auf 400°C herbeigeführt.

Bei Bestrahlung mit UV - Licht können Stickstoff, Sauerstoff und Stickstoffmonoxid als Reaktionsprodukte erhalten werden.

3.8. Stickstoffdioxid

3.8.1. Reaktion mit Titandioxid

Stickstoffdioxid wurde durch Einwirken von konz. Schwefelsäure auf Natriumnitrit im Sauerstoffstrom hergestellt. Nach Reinigung der Verbindung erfolgte die Reaktion mit Titandioxid in der Gasphase bei unterschiedlichen Temperaturen. Die so erhaltenen Präparate wurden mit $\text{Fe}/\text{H}_2\text{SO}_4$ aufgeschlossen und anschließend einer Kjeldahl - Destillation unterworfen. Es sollte der Gehalt an oberflächenständigen N_{ox} - Gruppen bestimmt werden.

Reaktionstemperatur in $^{\circ}\text{C}$	N_{ox} in $\mu\text{mol/g TiO}_2$ P 25 V
20	197
70	199
100	198
150	199
200	83
250	54
300	16

In Abbildung 3.58. sind die erhaltenen Werte gegen die Reaktionstemperatur aufgetragen. Bis 100°C werden ca. $200 \mu\text{mol NO}_2/\text{g P 25 V}$ adsorbiert. Mit zunehmender Temperatur werden die Adsorptionsmengen geringer, bis sie bei 300°C einen Wert von $16 \mu\text{mol/g}$ erreichen.

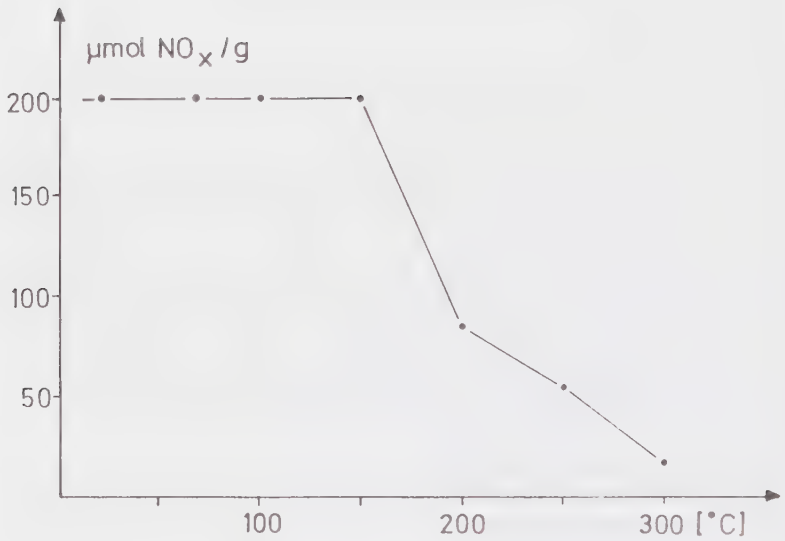


Abb. 3.58. Adsorbierte NO_x -Menge in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Die Reaktion erfolgte mit gasförmigem NO_2 im Vakuum an TiO_2 P 25 V.

3.8.2. Temperatur-programmierte Desorption bei mit NO_2 belegtem TiO_2

Die Kurve der Masse 18 (H_2O) ist um ca. 20°C zu höheren Temperaturen verschoben, was auf eine Wechselwirkung zwischen adsorbiertem NO_2 und Oberflächenwasser hindeutet.

Die Desorption von NO beginnt bei 130°C und erreicht bei ca. 310°C ein Maximum. Diese Werte entsprechen ungefähr den im letzten Abschnitt erhaltenen Ergebnissen, die eine Minderung der an der Oberfläche gebundenen NO_2 - Menge ab 150°C beschreiben.

Die Sauerstoffbildung beginnt bei 220°C und fällt nach Erreichen des Maximums bei etwa 325°C stark ab.

Die Desorptionskurve von Stickstoff besitzt einen ähnlichen Verlauf wie die von NO .

NO_2 ließ sich nicht nachweisen.

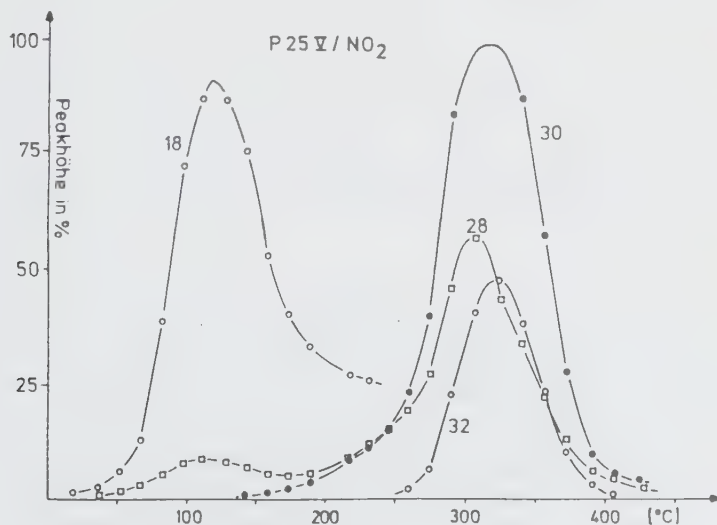


Abb. 3.59. TPD-Spektrum von mit NO_2 belegtem P 25 V. Die Beladungsmenge beträgt $200 \mu\text{mol N}_{\text{ox}}/\text{g}$. Heizrate $6,5 \text{ K/min}$.

3.8.3. UV - Bestrahlung von mit NO_2 belegtem TiO_2

Wie Abbildung 3.60. zeigt, entstehen durch Einstrahlung von UV - Licht die Verbindungen NO , N_2 und O_2 sowie in geringen Mengen NO_2 (Masse 46). Die Bildung dieser Teilchen ist nicht mit Temperatureffekten erklärbar.

Zusammenfassung von Kapitel 3.8.

Stickstoffdioxid wird an TiO_2 in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur adsorbiert.

Das TPD - Spektrum zeigt die Verbindungen N_2 , O_2 und NO , die durch thermische Zersetzung von NO_2 an der TiO_2 - Oberfläche entstehen.

Durch UV - Bestrahlung von NO_2/TiO_2 entstehen Stickstoff, Sauerstoff und Stickstoffmonoxid sowie Stickstoffdioxid.

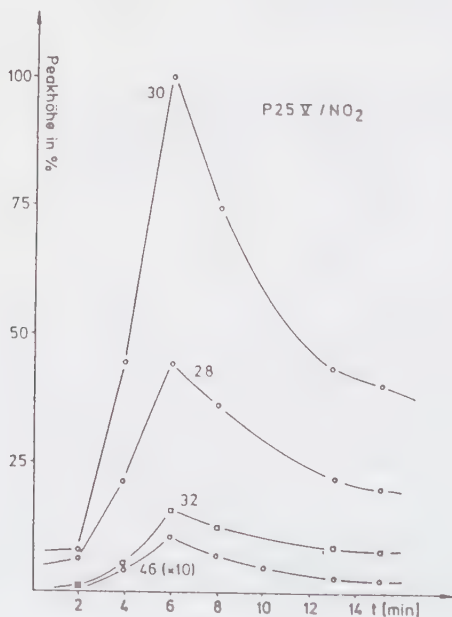


Abb. 3.60. Massenspektroskopisch verfolgte Gasdesorption bei der UV-Bestrahlung von mit NO_2 belegtem P 25 V in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer. Belegungsmenge: 200 $\mu\text{mol N}_{\text{ox}}/\text{g}$.

3.9. Zusammenfassung - Diskussion

Die photochemische Fixierung von Stickstoff an TiO_2 mit anschließender Reduktion zu Ammoniak konnte bei keiner der untersuchten Proben beobachtet werden. Dotierungen mit Fe^{3+} -Ionen brachten ebenso wenig Erfolg wie mit anderen Metallionen. Die von Schrauzer (241), Schiavello (101), Fujishima(92) und anderen Autoren (82, 93 - 95) gefundenen μmol - Mengen Ammoniak entstehen höchstwahrscheinlich durch photochemische Reduktion stickstoffhaltiger Verunreinigungen. Diese an TiO_2 auftretenden Verunreinigungen betragen zwischen 1 und 4 $\mu\text{mol/g}$, je nach Umgebung und Lagerdauer sogar noch mehr.

Alle in der Literatur gefundenen Ammoniakmengen sind in der gleichen Größenordnung wie die N - haltigen Verunreinigungen, was den Schluß nahe legt, daß die photochemische Stickstofffixierung an Titandioxid mit anschließender Reduktion zu Ammoniak nicht abläuft!

Höchstwahrscheinlich ist den oben genannten Autoren ein ähnlicher Fehler wie Halmann(97, 98)unterlaufen, der Stickstoff elektrochemisch an einer TiO_2 - Photoanode zu NH_3 reduzierte und bei Wiederholungsversuchen erkannte, daß der gebildete Ammoniak aus N - haltigen Verunreinigungen der Elektrolytlösung entstand.

Ammoniak wird aus der Gasphase an TiO_2 umso schlechter adsorbiert, je höher die Reaktionstemperatur ist. Allen Proben gemeinsam war die Menge an oxidiertem NH_3 (N_{ox}) von etwa 18 $\mu\text{mol/g}$ TiO_2 .

Die Bestimmung der Ammoniak - Chemisorptionsmenge an TiO_2 P 25 V ergab 260 $\mu\text{mol/g}$ bei Raumtemperatur und 160 $\mu\text{mol/g}$ bei 100°C.

Die Versuche zur Temperatur-programmierten Desorption (TPD) ergaben, daß die Ammoniak - Desorption bei NH_3/TiO_2 - Proben bereits bei 60°C , bei $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{TiO}_2$ - Proben erst bei 165°C beginnt.

Diese genauen Aussagen sind durch eine Methode möglich, bei der das sonst konstante Verhältnis der Massen 17 zu 18 gegen die Desorptionstemperatur aufgetragen wird.

UV - Bestrahlung von NH_3/TiO_2 - Präparaten bewirkt einerseits die Bildung von N_2 und NO , sowie die Desorption von NH_3 . Ebenfalls Desorption von Ammoniak sowie Bildung von NO beobachtet man bei der UV - Bestrahlung von $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{TiO}_2$ - Proben.

Stickstoffdioxid reagiert in der Gasphase mit TiO_2 . Je nach Reaktionstemperatur erhält man unterschiedliche Mengen an adsorbiertem NO_2 . Bis 150°C werden ca. $200 \mu\text{mol/g}$ adsorbiert. Mit zunehmender Temperatur nehmen die Adsorptionsmengen ab und fallen bei 300°C auf $16 \mu\text{mol/g}$. TPD - Versuche untermauern diese Beobachtung. So beginnt die Zersetzung einer NO_2/TiO_2 - Probe bei 130°C .

Spekulativ sei bei den erhaltenen $16 \mu\text{mol/g}$ auf einen Zusammenhang mit den N_{ox} - Mengen -durch Reaktion von NH_3 mit TiO_2 erhalten- hingewiesen, die sich in der selben Größenordnung bewegen. Möglicherweise sind diese N_{ox} so fest an die Oberfläche gebunden, daß sie erst bei drastischeren Bedingungen zersetzt werden.

Temperatur-programmierte Desorption bei NO_2/TiO_2 -, $\text{KNO}_2/\text{TiO}_2$ - und $\text{KNO}_3/\text{TiO}_2$ - Proben ergab in allen Fällen NO , N_2 und O_2

als Desorptionsprodukte. Der Beginn der jeweiligen Desorption ist in folgender Tabelle aufgeführt (Temperaturen in °C):

	NO	N ₂	O ₂
KNO ₂ /TiO ₂	170	170	400
KNO ₃ /TiO ₂	165	165	270
NO ₂ /TiO ₂	130	130	220

Es ist deutlich zu erkennen, daß zuerst die Zersetzung von NO₂ an TiO₂ einsetzt. In keinem der Versuche konnte die Bildung von NO₂ als Desorptionsprodukt nachgewiesen werden.

Durch UV - Bestrahlung von KNO₂/TiO₂ - Proben konnten NO und N₂ als Reaktionsprodukte erhalten werden.

Bei KNO₃/TiO₂ - Präparaten waren es NO, Stickstoff und Sauerstoff.

Die Bestrahlung von NO₂/TiO₂ mit UV - Licht führt zur Desorption von NO₂ und zur Bildung von NO, N₂ und O₂.

Ursächlich für die Entstehung dieser Produkte war die Einwirkung von UV - Licht auf die unterschiedlich belegten TiO₂ - Präparate. In keinem Fall wurde die Bildung der Spezies durch Temperatureffekte hervorgerufen.

Wie in der Gasphase, so reagiert Ammoniak auch im wäßrigen Milieu als Lewis - Base mit Titandioxid. Diese Behauptung konnte durch zwei Beobachtungen bewiesen werden.

Durch Reaktion der basischen OH - Gruppen mit Verbindungen wie H₃PO₄ oder H₃AsO₄ wurde die Titandioxid - Oberfläche dermaßen modifiziert, daß nur noch saure OH - Gruppen auf der Oberfläche für die Reaktion zur Verfügung standen. Unter der Annahme, daß Ammoniak als Brönstedt - Base angreift, müßte

mit den belegten Proben (3fache Anzahl an sauren OH - Gruppen) ein größerer Umsatz als mit unbelegtem TiO_2 erzielt werden. Dies trifft jedoch nicht zu.

Einen weiteren Beweis für die Aussage, daß Ammoniak nicht als Brönstedt - Base reagiert, konnte durch UV - Bestrahlung von Ammoniumionen an Titandioxid erbracht werden. Die Reaktion der "Brönstedt - Base" Ammoniak mit den sauren OH - Gruppen der TiO_2 - Oberfläche würde zu Ammoniumionen führen, die unter UV - Bestrahlung jedoch keine photochemische Reaktion mit TiO_2 eingehen. Beobachtet wurde eine Oxidation von NH_3 an TiO_2 durch UV - Licht. Dieses Ergebnis weist darauf hin, daß Ammoniak auch im wäßrigen Milieu nicht als Brönstedt - sondern als Lewis - Base reagiert.

Die wäßrigen Lösungen der untersuchten Stickstoffverbindungen scheinen unter Luft gegen das verwendete UV - Licht stabil zu sein. Anders sieht es aus, wenn TiO_2 als Katalysator zugesetzt wird.

Ammoniak wird in Gegenwart von TiO_2 zu Nitrit und Nitrat oxidiert. Mit zunehmender Bestrahlungszeit wachsen die Nitrit- und Nitratmengen nahezu linear weiter, wobei die Ausbeuten an Nitrit größer sind als an Nitrat.

Da Mehrelektronenschritte unwahrscheinlich sind, läuft die Oxidation von Ammoniak vermutlich in mehreren Einzelschritten ab. Als Reaktionsprodukt sollte sich deshalb zuerst Nitrit bilden, das drei Möglichkeiten zur Weiterreaktion besitzt:

- a) Oxidation zu Nitrat
- b) Desorption von der TiO_2 - Oberfläche
- c) photochemische Reaktion mit Titandioxid (Disproportionierung)

Betrachten wir zuerst nur die Möglichkeiten a) und b).

Da bereits nach 5 Minuten UV - Bestrahlung Nitrit und Nitrat

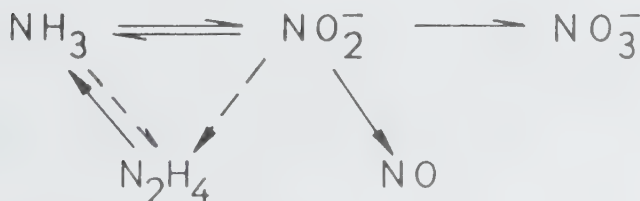
nebeneinander in der Suspension vorliegen, müssen beide Reaktionen ablaufen. Die Desorption von Nitrit scheint die bevorzugte Reaktion zu sein, da sich in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit mehr Nitrit als Nitrat bildet. Dieses gute Desorptions- bzw. schlechte Adsorptionsverhalten von Nitrit (und auch von Nitrat) spiegeln die Ergebnisse der Adsorptionsisothermen wieder, mit Sättigungswerten von 22 $\mu\text{mol/g}$ (41 $\mu\text{mol/g}$).

Daß die Produktverteilung auch von äußeren Einflüssen abhängig ist, konnte durch die Bestrahlung mit einer unterschiedlichen Anzahl an UV - Lampen bewiesen werden.

Bestrahlt man NH_3/TiO_2 - Lösungen mit zwei UV - Lampen anstelle von einer, so trifft mehr Licht auf die Suspension, was zur Bildung einer größeren Anzahl von Defektelektronen führt. Die Wahrscheinlichkeit, daß mehr Nitrit zu Nitrat oxidiert wird, nimmt zu. Diese Behauptung konnte experimentell bestätigt werden.

Zieht man noch Möglichkeit c) in Betracht, vereinfacht sich der Reaktionsablauf. Wie in Kapitel 3.6. beschrieben, reagiert Nitrit im wäßrigen Milieu mit Titandioxid und UV - Licht unter Bildung von Ammoniak und Nitrat, wobei die Nitratproduktion mit der Bestrahlungszeit zunimmt. Die Ammoniakmengen erreichen nach einer Stunde ein Maximum und fallen dann auf eine Gleichgewichtskonzentration von 1-2 $\mu\text{mol}/25 \text{ ml}$.

Nach Erreichen eines bestimmten Potentials scheint vorhandener Ammoniak schneller als Nitrit mit Titandioxid zu reagieren, was die abnehmenden NH_3 - Mengen beweisen. Es läßt sich folgendes Reaktionsschema aufstellen:



Wäßriger Ammoniak wird an Titandioxid durch UV - Licht zu Nitrit oxidiert. Ein großer Teil des entstandenen Nitrits wird von der TiO_2 - Oberfläche desorbiert. Der andere Teil reagiert mit TiO_2 unter Photodisproportionierung zu Ammoniak, Nitrat und NO.

Hydrazin entsteht in geringen Mengen bei der UV - Bestrahlung von Ammoniak oder Nitrit in Gegenwart von Titandioxid. Hydrazin selbst wird durch UV - Bestrahlung in Ammoniak und vermutlich flüchtige Stickstoffspezies zersetzt.

Die Oxidation von NH_3 läuft aller Wahrscheinlichkeit nach über oberflächenständige OH - Gruppen ab, die einerseits als Sauerstofflieferanten fungieren können, andererseits wieder leicht regenerierbar sind. Diese Behauptung wird dadurch untermauert, daß bei Bestrahlung unter Sauerstoff - Atmosphäre nur unwesentlich mehr Nitrit und Nitrat entsteht als unter Stickstoff.

Zum Schluß noch ein Wort zu den in der Literatur veröffentlichten Beobachtungen, die teilweise mit den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen übereinstimmen. Die Abweichungen beruhen oft auf der ungenügenden Suche nach Reaktionsprodukten, oder auf schlechten bis falschen Analysenmethoden der Autoren. Diese Behauptung soll mit den drei nachfolgenden Literaturstellen belegt werden.

So fand Gopala Rao (63, 71) bei der Bestrahlung von wäßrigem Ammoniak mit TiO_2 nur Nitrit (kein Nitrat).

Hori et al.(103) entdeckten bei der UV - Bestrahlung von Nitrit nur Nitrat, wogegen Halmann (104) bei der gleichen Reaktion nur Ammoniak fand.

Über die vermuteten Fehler bei der photochemischen Stickstofffixierung wurde bereits ausführlich berichtet.

4. Photochemisch belegte TiO_2 - Katalysatoren

4.1. Möglichkeiten der Metallabscheidung auf Trägermaterialien

Ziel bei der Herstellung möglichst aktiver Metall - Trägerkatalysatoren ist das Aufbringen kleinster Metallteilchen. Nachfolgend werden einige Möglichkeiten der Metallabscheidung auf unterschiedlichen Trägermaterialien zitiert.

Das allgemeinste Verfahren ist die Imprägnierung des Trägers mit einer Lösung eines Metallsalzes (z.B. H_2PtCl_6). Nach Trocknen wird mit Wasserstoff bei 200°C oder höheren Temperaturen zum Metall reduziert. Durch die Wahl der Reduktionstemperatur kann die Teilchengröße variiert werden. Da die Oberflächendiffusion von Metallatomen mit der Temperatur zunimmt, bilden sich bei höheren Temperaturen zumeist größere Aggregate.

Bei der elektrochemischen Metallabscheidung werden mit Hilfe des elektrischen Stroms Metalle auf Trägern erzeugt.

Durch thermische Zersetzung von Carbonylen, z.B. $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ bei 320°C , können Rh - Aggregate mit einem Durchmesser von $50 - 125 \text{ \AA}$ gebildet werden (110).

Eine öfters angewandte Methode zur Herstellung von Metallfilmen ist das Aufdampfen des Metalls im Vakuum. Die Dicke der Schicht hängt dabei von verschiedenen Parametern ab. Disperses Palladium oder Rhodium kann durch Reaktion von $\text{SiO}_2\text{-Cr}^{2+}$ mit $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ in aprotischen Lösungsmitteln erhalten werden (111).

Durch thermische Zersetzung von $\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ und $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ auf SiO_2 entsteht fein disperses Pt bzw. Pd, je nach Wahl der Zersetzungstemperatur (112).

Kraeutler und Bard (113) beschreiben die Abscheidung von Platin auf TiO_2 durch UV - Bestrahlung in Acetatlösung.

Mit der gleichen Methode läßt sich auch Cu auf TiO_2 - oder WO_3 - Pulvern abscheiden (114).

Yoneyama et al. (115) berichten über die photochemische Abscheidung von Pt und Pd auf TiO_2 - Einkristallen durch UV - Bestrahlung der jeweiligen Chloridlösungen.

Durch Reduktion mit Fe^{2+} lassen sich Ag^+ -Ionen an durch UV - Licht entstandenen Ag - Keimen auf TiO_2 zu metallischem Silber reduzieren (116).

Als letztes Verfahren sei die photochemische Metallabscheidung nach K.H. Stadler (72, 175) erwähnt, die erst seit einigen Jahren bekannt ist. Durch Bestrahlung eines Photohalbleiters können Edelmetalle aus alkoholischen Lösungen abgeschieden werden.

4.2.Photochemische Metallabscheidung an TiO_2

Wird Titandioxid mit UV - Licht bestrahlt, dessen Energie größer als die Absorptionskante ist, entstehen Elektronen - Defektelektronen - Paare. Wenn das Defektelektron durch geeignete Reduktionsmittel, wie z.B. Alkohole, abgefangen werden kann, besitzt das verbleibende Elektron die Möglichkeit adsorbierte Metallkationen zu reduzieren (ebenso das entstehende Alkohol - Radikal).

Die Reduktion läuft in einer Inertgasatmosphäre ab, unter der die jeweiligen M/TiO_2 - Präparate entstehen. Bei Luftzutritt erfolgt Oxidation von Cu/TiO_2 - Präparaten, wogegen die Edelmetalle Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir und Ru nicht angegriffen werden.

4.3. Experimentelles

Es wurden 200 ml Methanol und 2 g TiO_2 P 25 V mit wenigen Millilitern der wäßrigen Lösung des jeweiligen Metallsalzes versetzt. Nach 10minütigem Spülen der Suspension mit einem kräftigen Stickstoffstrom wurde der 500 ml-Glaskolben gasdicht verschlossen und die Suspension unter Rühren mit UV - Licht bestrahlt.

Die Metallabscheidung, die mit einer Graufärbung des TiO_2 beginnt, läuft schon nach wenigen Minuten an.

Sie ist bei Palladium nach etwa 2 Stunden beendet, bei Ruthenium dauert es ca. 2-3 Tage.

Stadler (72) fand, daß die Abscheidungsgeschwindigkeit in der Reihe Pd - Rh - Ru und Pt - Ir - Os abnimmt.

Je nach Metall und Belegungsmenge werden rosa bis violette (Ag, Au), sowie hellgraue bis schwarze Präparate (Pd, Pt, Rh, Ir, Ru) erhalten.

Nach Beendigung der UV - Bestrahlung werden die Proben mit Hilfe einer Membranfilternutsche trockengesaugt, mindestens zweimal mit Wasser gewaschen und durch Stehen im Dunkeln, oder bei 60°C in einem von organischen Lösungsmitteln freien Trockenschrank, getrocknet. Die Aufbewahrung aller Edelmetall - TiO_2 - Katalysatoren erfolgte im Dunkeln.

4.4. Silberabscheidung an TiO_2 P 25 V

4.4.1. Allgemeines

Im Dunkeln reagiert Silbernitrat nicht mit ZnO . An Licht erfolgt in Sekundenschnelle Silberabscheidung. Diese von F. Feigl (117) publizierte Reaktion kann zum Silbernachweis benutzt werden.

Hada et al. (118) fanden für die Photoreduktion von AgClO_4 an mit UV - Licht bestrahltem ZnO eine Quantenausbeute von 0,24 - 0,39.

Lange Zeit war man sich nicht klar darüber, ob bei UV - Bestrahlung von TiO_2 mit Silberverbindungen eine Oxidation zu AgO (119) oder eine Reduktion zu metallischem Silber (120) vorliegt.

Clark et al. (121, 122) konnten durch Röntgen - Diffraktometer - Aufnahmen beweisen, daß es sich um eine Reduktion zu metallischem Silber handelt.

Hada et al. (123, 124) postulierten, daß durch UV - erzeugte Leitungselektronen adsorbierte Ag^+ -Ionen auf der TiO_2 - Oberfläche reduzieren. Die gleichzeitig entstehenden Defektelektronen oxidieren Wasser zu Sauerstoff.

Quantenausbeuten wurden bestimmt für die photochemische Reduktion von AgNO_3 an TiO_2 - Einkristallen in Abhängigkeit von der Silberionenkonzentration. Die Werte liegen zwischen 0,03 und 0,1 (125). Andere Autoren (126) fanden Quantenausbeuten von 0,9.

Die photochemische Silberabscheidung an TiO_2 in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur sowie bei Zusatz von Propan-2-ol, wurden von T. Kagiya und seinen Mitarbeitern (127) untersucht.

Eine Erhöhung der photochemischen Silberabscheidung um das 1,1 bis 2fache wurde für eine Suspension von Brookit in Propan-2-ol und Ag_2SO_4 beschrieben (128).

Eine Abhängigkeit der Silberabscheidungsgeschwindigkeit vom Anion wie vom pH - Wert konnte Stadler (72) nachweisen.

Auch Kagiya et al. (129) beobachteten eine Abhängigkeit der Silberabscheidung vom verwendeten Silbersalz. Außerdem fanden sie, daß einige Silbersalze an Rutil 2 bis 3mal so gut photochemisch reduziert werden, wie an Anatás.

4.4.2. Experimentelles

Untersucht wurde das Adsorptionsverhalten einiger Silbersalze im Dunkeln und unter UV - Licht an TiO_2 P 25 V. Ziel der Versuche war die Abhängigkeit vom Anion und anderen Versuchsparametern, wie z.B. der Konzentration, zu bestimmen.

Die Bestimmung der Silbermenge erfolgte durch potentiometrische Titration mit 0,01 n HCl. In Kontrollversuchen konnte sichergestellt werden, daß beim Titrieren gleicher Silberkonzentrationen keine Unterschiede auftraten, unabhängig davon, ob in Wasser, Methanol oder $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ - Mischungen gearbeitet wurde.

4.4.3. Reaktion von AgNO_3 an TiO_2 im Dunkeln

Adsorption in Methanol oder Wasser unter Luft oder Stickstoff
Je 500 mg TiO_2 P 25 V wurden mit 25 ml einer $\text{AgNO}_3/\text{MeOH}$ - Lösung (oder $\text{AgNO}_3/\text{H}_2\text{O}$) 16 Stunden unter Luft (oder Stickstoff) im Dunkeln bei Raumtemperatur geschüttelt. Die Silberionenkonzentration betrug jeweils 522 $\mu\text{mol}/25 \text{ ml}$.

Nach erfolgter Adsorption wurden die Proben mit einer Membranfilternutsche abgesaugt und mehrmals mit Wasser bzw. Methanol gewaschen. Die adsorbierte Silbermenge wurde aus der Differenz zwischen End- (Gleichgewichts-) und Anfangskonzentration ermittelt.

Bei den unter Stickstoff durchgeführten Versuchen wurde eineinhalb Minuten lang Stickstoff direkt in die Suspension eingeleitet. Eine merkliche Verdampfung des Lösungsmittels Methanol (Wasser) konnte nicht festgestellt werden.

Lösungs- mittel	Atmos- phäre	Anfangskonz. in $\mu\text{mol Ag}/25 \text{ ml}$	Endkonz.	ads. Menge $\mu\text{mol Ag/g}$
MeOH	Luft	522	478	88
MeOH	Luft	522	478	88
MeOH	N ₂	522	495	54
MeOH	N ₂	522	494	56
H ₂ O	Luft	522	506	32
H ₂ O	N ₂	522	506	32
H ₂ O	N ₂	522	505	34

Unter Luftatmosphäre wird in Methanol deutlich mehr Silber adsorbiert als in Wasser.

Auch unter Stickstoff beobachtet man in Methanol eine größere Silberadsorption.

Erfolgt die Adsorption in wäßriger Lösung, so ist die adsorbierte Ag - Menge unabhängig vom head-space, wogegen in Methanol unter Stickstoff nur 63% des unter Luft adsorbierten Silbers reagiert haben.

4.4.4.Adsorption verschiedener Ag - Salze unter Stickstoff

4.4.4.1.Experimentelles

Die Adsorption der Silbersalze erfolgte im Dunkeln und unter UV - Bestrahlung.

200 mg TiO₂ P 25 V wurden in 25 ml Methanol und 1 ml der betreffenden Silbersalzlösung suspendiert. Stickstoff wurde 3 min durch die Suspension geleitet. Die Adsorption fand in

gasdicht verschlossenen 50 ml-Rundkolben statt.

Bei den Versuchen mit UV - Licht betrug der Abstand der Lichtquelle vom Reaktionsgefäß 10 cm.

Die Aufarbeitung erfolgte wie bereits beschrieben.

Der Fehler innerhalb einer Bestrahlungsreihe liegt bei etwa $\pm 5\%$. Wurden Wiederholungsmessungen durchgeführt, war ein Fehler von $\pm 10\%$ zu früheren Versuchen zu beobachten.

4.4.4.2. Reaktion von AgNO_3 an TiO_2

4.4.4.2.1. Reaktion von AgNO_3 an TiO_2 unter UV - Bestrahlung in MeOH/N_2

Die Proben wurden bis zu 3 Stunden mit UV - Licht bestrahlt.

Bestrahlungs- zeit in min	Anfangskonz. in $\mu\text{mol Ag}/26\text{ml}$	Endkonz.	ads. Menge $\mu\text{mol Ag/g}$
3	522	496	130
5	522	493	145
10	522	486	180
20	522	480	210
40	522	470	260
80	522	459	315
160	522	439	415

4.4.4.2.2. Reaktion von AgNO_3 an TiO_2 unter UV - Bestrahlung in $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$

Bestrahlungs- zeit in min	Anfangskonz. in $\mu\text{mol Ag}/26\text{ml}$	Endkonz.	ads. Menge $\mu\text{mol Ag/g}$
3	523	515	40
40	523	512	55
160	523	504	95

4.4.4.2.3. Reaktion von AgNO_3 an TiO_2 im Dunkeln in MeOH/N_2

Reaktions- zeit in min	Anfangskonz. in $\mu\text{mol Ag}/26\text{ml}$	Endkonz.	ads. Menge $\mu\text{mol Ag/g}$
3	523	513	50
5	523	513	50
10	523	512	55

Die Dunkeladsorption beträgt in den ersten 10 min etwa 30-40% der unter UV - Licht adsorbierten Menge.

Eine schnelle Silberabscheidung, die mit der Zeit abnimmt, kennzeichnet den Kurvenverlauf in Abbildung 4.1.

Die in Methanol $/\text{N}_2$ durch UV - Bestrahlung abgeschiedene Silbermenge ist etwa 3-4mal so groß wie in Wasser $/\text{N}_2$.

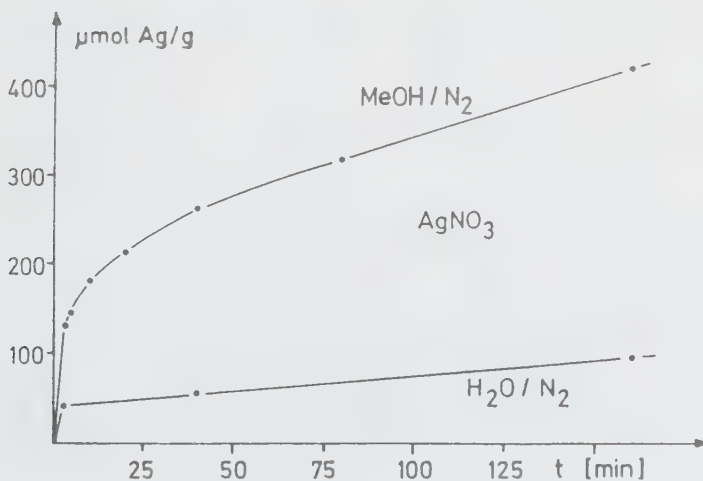


Abb. 4.1. Abscheidung von Silber aus einer methanolischen bzw. wäßrigen Silbersalzlösung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Die Reaktionen wurden unter UV-Bestrahlung durchgeführt.

4.4.4.3. Reaktion von AgF an TiO_2

4.4.4.3.1. Reaktion von AgF an TiO_2 unter UV - Bestrahlung in MeOH/N_2

Bestrahlungs- zeit in min	Anfangskonz. in $\mu\text{mol Ag}/26\text{ml}$	Endkonz.	ads. Menge $\mu\text{mol Ag/g}$
1	374	287	435
3	374	281	465
12	374	272	510
20	374	269	525
40	374	258	580
80	374	235	695
160	374	187	935

4.4.4.3.2. Reaktion von AgF an TiO_2 im Dunkeln in MeOH/N_2

Reaktions- zeit in min	Anfangskonz. in $\mu\text{mol Ag}/26\text{ml}$	Endkonz.	ads. Menge $\mu\text{mol Ag/g}$
1	374	293	405
3	374	290	420
10	374	289	425

Bei der Dunkeladsorption werden bereits in den ersten Minuten etwa 90% der unter UV - Licht abgeschiedenen Silbermenge gebunden.

Nach einer starken Ag - Abscheidung flacht die Kurve für die Photoabscheidung nach etwa 10 min erheblich ab, erreicht aber keinen Grenzwert (Abb. 4.2.).

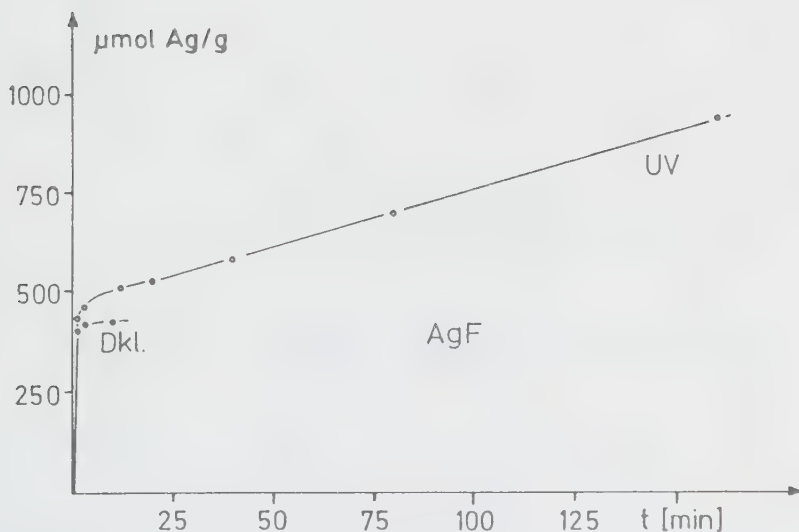


Abb. 4.2. Abscheidung von Silber aus einer methanolischen Silbersalzlösung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Die Reaktion wurde unter Stickstoff im Dunkeln und unter UV-Bestrahlung durchgeführt.

4.4.4.4. Reaktion von Ag_2SO_4 an TiO_2

4.4.4.4.1. Reaktion von Ag_2SO_4 an TiO_2 unter UV - Bestrahlung

Im folgenden wird nicht mehr eigens erwähnt, daß alle Versuche in Methanol und unter Stickstoff durchgeführt wurden.

Bestrahlungs- zeit in min	Anfangskonz. in $\mu\text{mol Ag}/26\text{ml}$	Endkonz.	ads. Menge $\mu\text{mol Ag/g}$
3	50	28	110
5	50	28	110
10	50	27	115
80	50	18	160

4.4.4.4.2. Reaktion von Ag_2SO_4 an TiO_2 im Dunkeln

Reaktions- zeit in min	Anfangskonz. in $\mu\text{mol Ag}/26\text{ml}$	Endkonz.	ads. Menge $\mu\text{mol Ag/g}$
5	50	37	65
10	50	31	95
40	50	28	110

Eine starke Silberabscheidung in den ersten 5 min kennzeichnet die UV - Kurve (Abb. 4.3.).

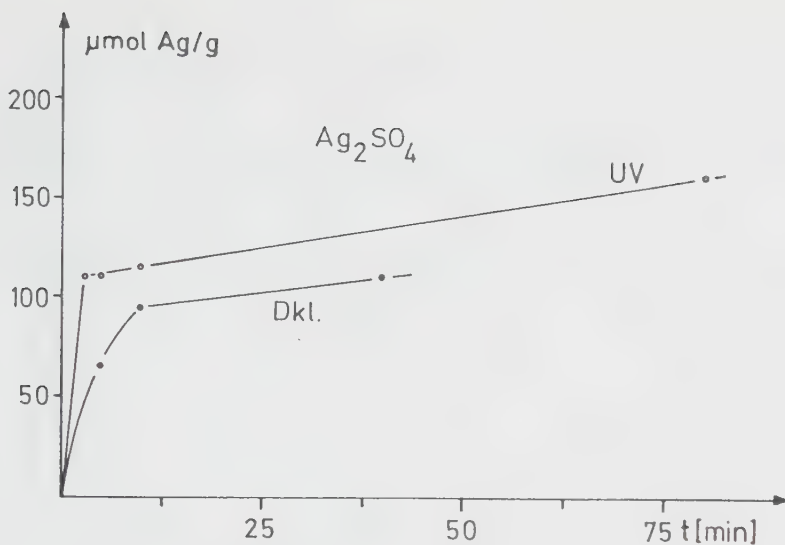


Abb. 4.3. Abscheidung von Silber aus einer methanolischen Silbersalzlösung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Die Reaktion wurde unter Stickstoff im Dunkeln und unter UV-Bestrahlung durchgeführt.

4.4.4.5. Reaktion von AgSbF_6 an TiO_2

4.4.4.5.1. Reaktion von AgSbF_6 an TiO_2 unter UV - Bestrahlung

Bestrahlungs- zeit in min	Anfangskonz. in $\mu\text{mol Ag}/26\text{ml}$	Endkonz.	ads. Menge $\mu\text{mol Ag/g}$
3	65	50	75
5	65	49	80
10	65	47	90
20	65	44	105
40	65	43	110
150	65	39	130

4.4.4.5.2. Reaktion von AgSbF_6 an TiO_2 im Dunkeln

Reaktions- zeit in min	Anfangskonz. in $\mu\text{mol Ag}/26\text{ml}$	Endkonz.	ads. Menge $\mu\text{mol Ag/g}$
3	65	58	35
5	65	56	45
10	65	55	50

Die Dunkeladsorption beträgt ca. 50% der unter UV - Licht abgeschiedenen Menge (Abb. 4.4.).

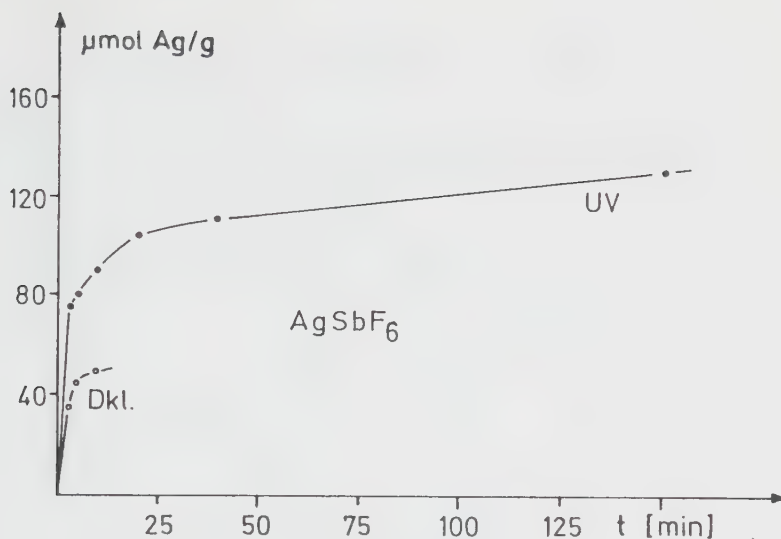


Abb. 4.4. Abscheidung von Silber aus einer methanolischen Silbersalzlösung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Die Reaktion wurde unter Stickstoff im Dunkeln und unter UV-Bestrahlung durchgeführt.

4.4.4.6. Reaktion von AgClO_4 an TiO_2

4.4.4.6.1. Reaktion von AgClO_4 an TiO_2 unter UV - Bestrahlung

Bestrahlungs- zeit in min	Anfangskonz. in $\mu\text{mol Ag}/26\text{ml}$	Endkonz.	ads. Menge $\mu\text{mol Ag/g}$
3	485	467	90
5	485	462	115
10	485	457	140
20	485	449	180
40	485	447	190
160	485	435	250

4.4.4.6.2. Reaktion von AgClO_4 an TiO_2 im Dunkeln

Reaktions- zeit in min	Anfangskonz. in $\mu\text{mol Ag}/26\text{ml}$	Endkonz.	ads. Menge $\mu\text{mol Ag/g}$
3	485	478	35
10	485	476	45
40	485	474	55

Etwa ein drittel der unter UV - Licht abgeschiedenen Silbermenge wird im Dunkeln adsorbiert (Abb. 4.5.).

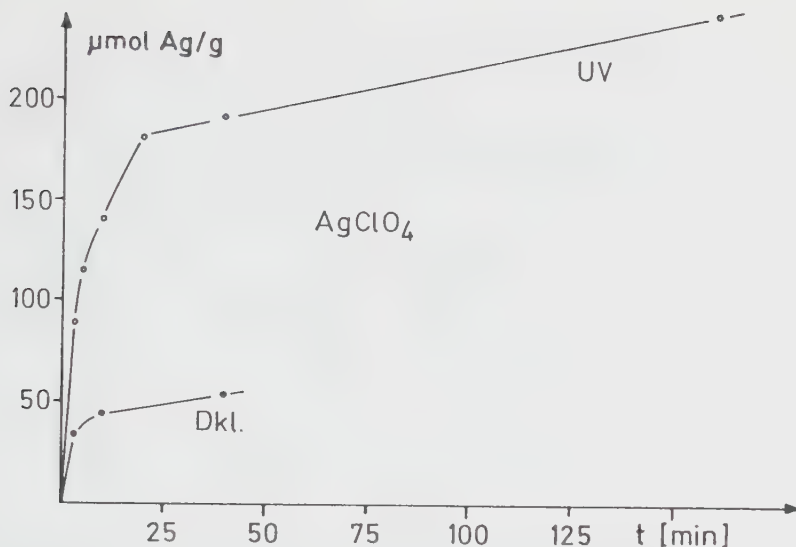


Abb. 4.5. Abscheidung von Silber aus einer methanolischen Silbersalzlösung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Die Reaktion wurde unter Stickstoff im Dunkeln und unter UV-Bestrahlung durchgeführt.

4.4.4.7. Reaktion von AgBF_4 an TiO_2

4.4.4.7.1. Reaktion von AgBF_4 an TiO_2 unter UV - Bestrahlung

Bestrahlungs- zeit in min	Anfangskonz. in $\mu\text{mol Ag}/26\text{ml}$	Endkonz.	ads. Menge $\mu\text{mol Ag/g}$
3	471	446	125
5	471	445	130
10	471	441	150
40	471	428	215
80	471	425	230
160	471	420	235

Für die Dunkeladsorption wurden stark streuende Werte erhalten.

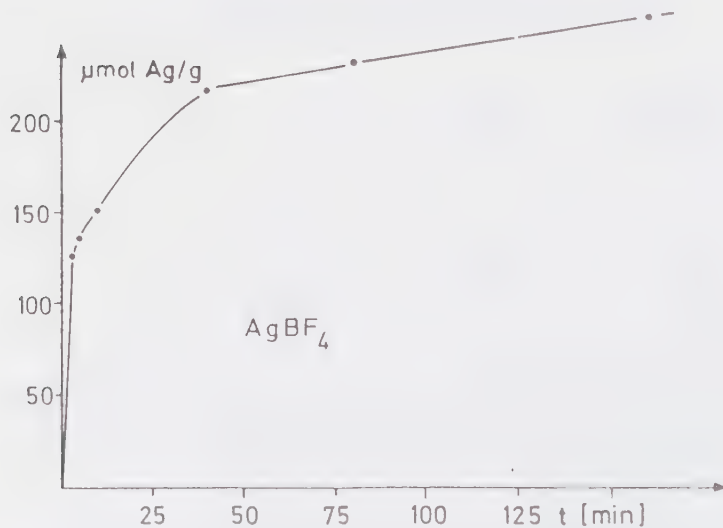


Abb. 4.6a. Abscheidung von Silber aus einer methanolischen Silbersalzlösung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Die Lösung wurde unter Stickstoff UV-bestrahlt.

4.4.4.8. Reaktion von Ag - Lactat an TiO_2

4.4.4.8.1. Reaktion von Ag - Lactat an TiO_2 unter UV - Bestrahlung

Bestrahlungs- zeit in min	Anfangskonz. in $\mu\text{mol Ag}/26\text{ml}$	Endkonz.	ads. Menge $\mu\text{mol Ag/g}$
3	68	31	185
5	68	27	205
20	68	27	205
80	68	25	215
160	68	23	225

4.4.4.8.2. Reaktion von Ag - Lactat an TiO_2 im Dunkeln

Reaktions- zeit in min	Anfangskonz. in $\mu\text{mol Ag}/26\text{ml}$	Endkonz.	ads. Menge $\mu\text{mol Ag/g}$
3	68	32	180
5	68	31	185
10	68	29	195

Nach 10 Minuten erfolgt kaum noch Silberabscheidung
(Abb. 4.6.).

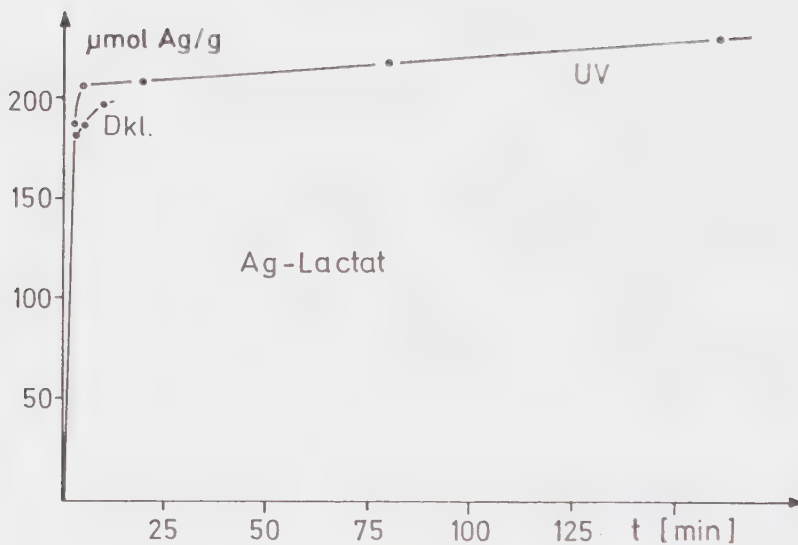


Abb. 4.6. Abscheidung von Silber aus einer methanolischen Silbersalzlösung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Die Reaktion wurde unter Stickstoff im Dunkeln und unter UV-Bestrahlung durchgeführt.

4.4.4.9. Reaktion von AgNO_3 an TiO_2 in Abhängigkeit von der Konzentration

Unterschiedliche Silbernitrat - Konzentrationen wurden mit TiO_2 P 25 V in Methanol unter Stickstoff - Atmosphäre UV - bestrahlt.

Die Bestrahlungsdauer war bei allen Versuchen konstant und betrug 10 Minuten.

Anfangskonz.	Endkonz.	ads. Menge
in $\mu\text{mol Ag}/26\text{ml}$		$\mu\text{mol Ag/g}$
77	51	130
99	70	145
139	101	190
524	484	200
1039	990	245

Eine deutliche Abhängigkeit der Silberabscheidung von der Ag - Ausgangskonzentration konnte festgestellt werden.

4.4.4.10. Bestimmung der abgeschiedenen Ag - und Ag^+ -Mengen

Die Ag - und Ag^+ -Menge der mit UV - Licht bestrahlten Proben wurde untersucht.

Es sollte geklärt werden, ob sich abgeschiedenes Silber als metallisches Silber (Ag^0) oder zum Teil auch als Ag^+ auf der Probe befand.

Um die Ag^+ -Mengen zu bestimmen, wurden die nach der Bestrahlung getrockneten Proben mit 5% HNO_3 gewaschen und die Waschlösung auf ihren Silbergehalt untersucht.

Die Ag^0 -Menge wurde durch Waschen mit 50% HNO_3 ermittelt.

Die Proben des vorherigen Versuches fanden Verwendung.

Anfangskonz.	ads. Menge	mit 5% HNO_3 abgespülte Ag^+ -Menge
$\mu\text{mol Ag}/26\text{ml}$	$\mu\text{mol Ag/g}$	$\mu\text{mol Ag}^+/\text{g}$
77	130	13
139	190	18
1039	245	55

Je höher die Ag - Anfangskonzentration ist, desto größer ist die Adsorption von Ag^+ aber auch die Abscheidung von metallischem Silber bei gleicher Adsorptionszeit.

Die Ausgangskonzentrationen waren im folgenden Versuch bei allen drei Proben gleich und betrugen $65 \mu\text{mol AgSbF}_6/26\text{ml}$.

Bestrahlungs- zeit in min	ads. Menge $\mu\text{mol Ag/g}$	mit 5% HNO_3 abgespülte Ag^+ -Menge $\mu\text{mol Ag}^+/\text{g}$
3	75	30
10	90	15
40	110	10

Die adsorbierten Ag^+ -Mengen nehmen mit der Bestrahlungszeit ab.

Durch dieses Ergebnis kann ein Mechanismus postuliert werden, der anfangs starke Ag^+ -Adsorption aufweist, die mit zunehmender Bestrahlungszeit (also auch mit zunehmender Ag^0 -Bildung) abnimmt.

Die folgende Untersuchung wurde an einer aus Ag - Lactat abgeschiedenen Probe durchgeführt.

ads. Menge	mit 5% HNO_3	mit 50% HNO_3
$\mu\text{mol Ag/g}$	abgespülte Ag^+ -	Ag^0 -Menge
	$\mu\text{mol Ag}^+/\text{g}$	$\mu\text{mol Ag}^0/\text{g}$
215	70	145

Nach Waschen mit 5 und 50% HNO_3 war die TiO_2 - Probe wieder farblos.

Es ließ sich wieder die gesamte adsorbierte Silbermenge nachweisen!

Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß sich nach UV - Bestrahlung noch Silberionen auf der TiO_2 - Oberfläche befinden. Die Ag^+ -Menge nimmt allerdings mit der Bestrahlungszeit drastisch ab.

4.4.4.11.Diskussion

Bei allen Adsorptionskurven kann in den ersten Minuten eine rasche Adsorption beobachtet werden, die sich dann zwar abschwächt, aber keinen Grenzwert erreicht. Bemerkenswert sind die teilweise sehr hohen Dunkeladsorptionswerte, die sich mit dem folgenden Mechanismus anschaulich erklären lassen.

Die Reaktion weist zu Beginn eine starke Ag^+ -Adsorption auf, die durch UV - Licht noch gefördert wird. Ein Großteil der adsorbierten Silberionen wird durch photogenerierte Leitungselektronen auf der TiO_2 - Oberfläche reduziert. Nach 5 bis 10 Minuten dürfte die Bildung einer genügend großen Anzahl von Ag - Keimen beendet sein.

Es hat nun den Anschein, als ob nur noch die entstandenen Ag - Keime weiterwachsen (flacher Anstieg der Kurven nach 10 Minuten), aber keine oder kaum noch neue Silberzentren entstehen (vgl. 72). Da Silber ein guter Elektronenleiter ist, werden adsorbierte Silberionen bevorzugt an der Ag/TiO_2 - Grenzfläche reduziert. Die so wachsenden Silberzentren scheinen eine weitere Ag^+ -Adsorption zu behindern. Diese Behauptung kann mit den schwach steigenden Ag^+ -Werten auf der Oberfläche und dem flachen Kurvenanstieg belegt werden.

Ein Vergleich mit Silber - Adsorptionswerten an TiO_2 aus der Literatur ist nicht sinnvoll, da neben Bestrahlungszeit, Lichtfluß, Rührgeschwindigkeit, Lösungsmittel und Art der Atmosphäre im Bestrahlungsgefäß auch die Konzentration der einzelnen Silbersalzlösungen sowie deren Anionen und der daraus resultierende pH - Wert berücksichtigt werden müssen.

4.5. Silberabscheidung an mit Edelmetall belegtem TiO_2 P 25 V

4.5.1. Experimentelles

Es sollte geprüft werden, wie eine photochemische Edelmetallvorbelegung die Adsorptionseigenschaften von Silberionen beeinflusst.

Die Silberabscheidung wurde bei einer konstanten Bestrahlungsdauer von 15 Minuten in Methanol/ N_2 untersucht. Die Abscheidungsdauer von 15 Minuten wurde gewählt, da für diese Zeit die besten Ergebnisse in Bezug auf die Reproduzierbarkeit erhalten wurden.

Die Einwaagen betrugen jeweils 200 mg, das Lösungsvolumen 26 ml.

Für die Adsorptionsversuche wurde eine AgClO_4 - Lösung verwendet, die eine Konzentration von $475 \mu\text{mol Ag}^+/\text{ml}$ aufwies. Die Fehlergrenze beträgt etwa $\pm 10\%$.

Alle verwendeten M/TiO_2 - Präparate wurden mit dem auf Seite 119 beschriebenen Verfahren (photochemische Metallabscheidung an TiO_2) hergestellt.

4.5.2. Reaktion von AgClO_4 an mit Gold belegtem TiO_2

Die Anfangskonzentration betrug bei allen Versuchen $475 \mu\text{mol Ag}^+ / 26 \text{ ml}$.

Belegungsmenge $\mu\text{mol Au/g TiO}_2$	Endkonz. $\mu\text{mol Ag}/26\text{ml}$	ads. Menge $\mu\text{mol Ag/g}$
0	443	160
5	441	170
10	440	175
40	439	180
100	437	190
150	437	190
280	436	195

Auf mit Gold belegtem TiO_2 wird mehr Silber abgeschieden, als auf unbelegtem Titandioxid. Die adsorbierte Ag - Menge wächst mit zunehmender Goldbelegung.

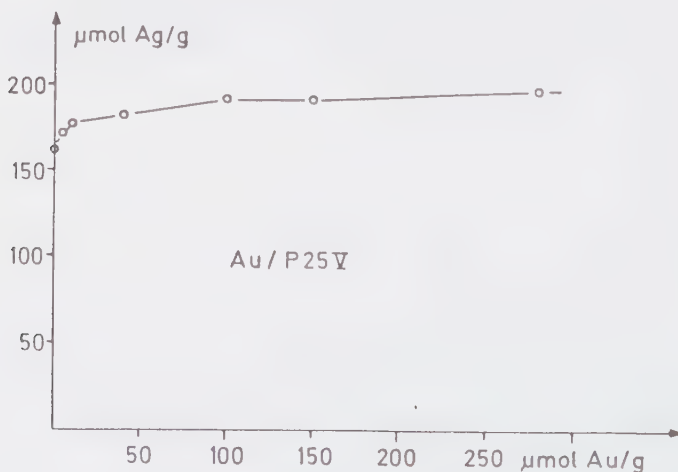


Abb. 4.7. Silberabscheidung aus einer methanolischen AgClO_4 -Lösung in Abhängigkeit von der Au-Belegungsmenge. Die UV-Bestrahlungsdauer betrug 15 Minuten. Die Reaktion wurde unter Stickstoff durchgeführt.

4.5.3. Reaktion von AgClO_4 an mit Platin belegtem TiO_2

Belegungsmenge $\mu\text{mol Pt/g TiO}_2$	Endkonz. $\mu\text{mol Ag/26ml}$	ads. Menge $\mu\text{mol Ag/g}$
0	444	155
10	448	135
20	447	140
45	446	145
90	443	160
150	442	165
300	439	180

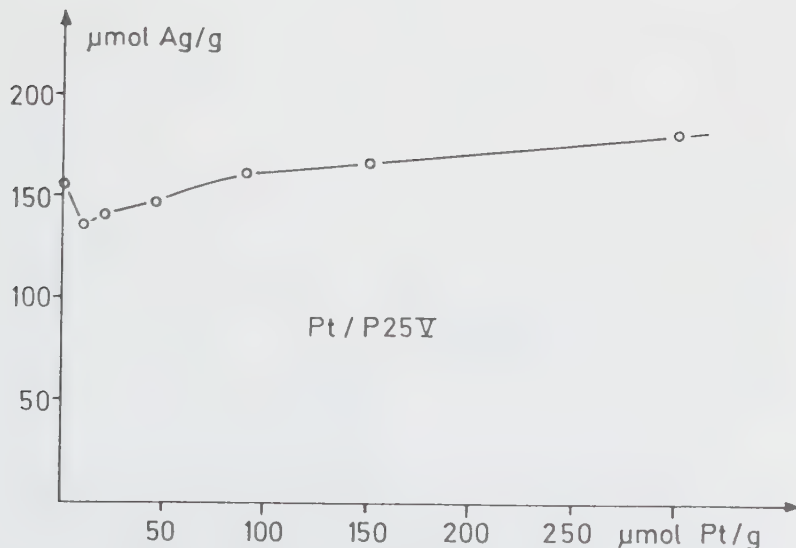


Abb. 4.8. Silberabscheidung aus einer methanolischen AgClO_4 -Lösung in Abhängigkeit von der Pt-Belegungsmenge. Die UV-Bestrahlungsdauer betrug 15 Minuten. Die Reaktion wurde unter Stickstoff durchgeführt.

4.5.4. Reaktion von AgClO_4 an mit Palladium belegtem TiO_2

Belegungsmenge $\mu\text{mol Pd/g TiO}_2$	Endkonz. $\mu\text{mol Ag/26ml}$	ads. Menge $\mu\text{mol Ag/g}$
0	442	165
5	445	150
10	446	145
30	445	150
50	444	155
110	444	155
250	443	160

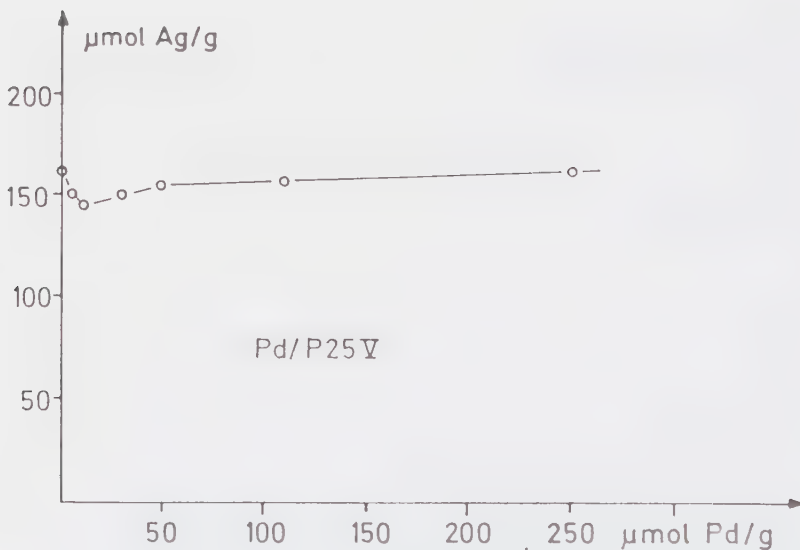


Abb. 4.9. Silberabscheidung aus einer methanolischen AgClO_4 -Lösung in Abhängigkeit von der Pd-Belegungsmenge. Die UV-Bestrahlungsdauer betrug 15 Minuten. Die Reaktion wurde unter Stickstoff durchgeführt.

4.5.5. Reaktion von AgClO_4 an mit Rhodium belegtem TiO_2

Belegungsmenge $\mu\text{mol Rh/g TiO}_2$	Endkonz. $\mu\text{mol Ag/26ml}$	ads. Menge $\mu\text{mol Ag/g}$
0	443	160
10	445	150
25	447	140
50	449	130
111	451	120
185	452	115
280	453	110

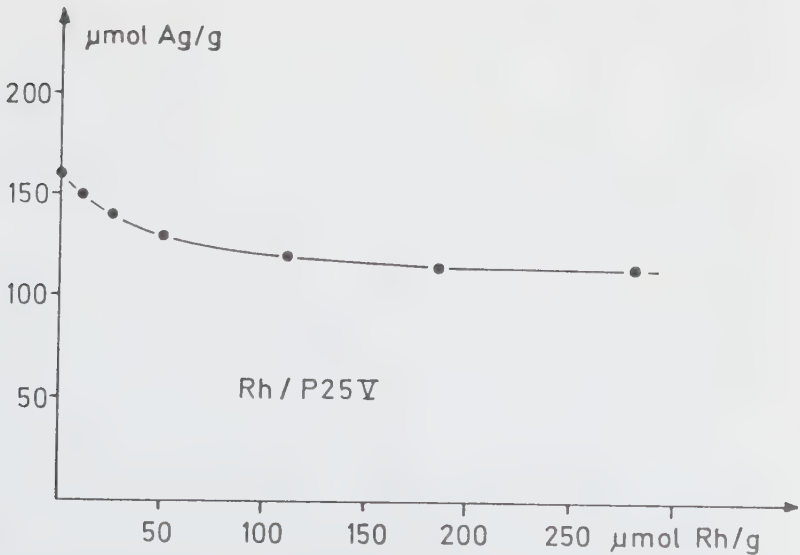


Abb. 4.10. Silberabscheidung aus einer methanolischen AgClO_4 -Lösung in Abhängigkeit von der Rh-Belegungsmenge. Die UV-Bestrahlungsdauer betrug 15 Minuten. Die Reaktion wurde unter Stickstoff durchgeführt.

4.5.6. Reaktion von AgClO_4 an mit Ruthenium belegtem TiO_2

Belegungsmenge $\mu\text{mol Ru/g TiO}_2$	Endkonz. $\mu\text{mol Ag/26ml}$	ads. Menge $\mu\text{mol Ag/g}$
0	441	170
10	445	150
30	451	120
70	447	140
125	443	160
200	442	165
315	441	170

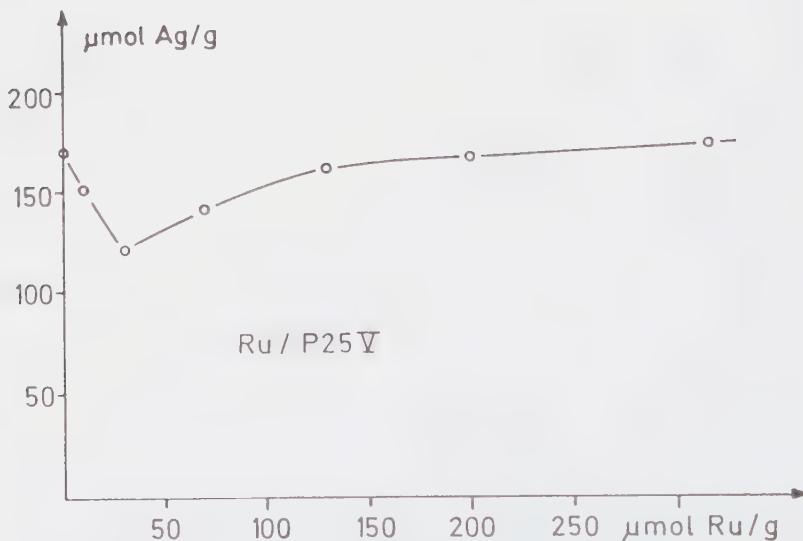


Abb. 4.11. Silberabscheidung aus einer methanolischen AgClO_4 -Lösung in Abhängigkeit von der Ru-Belegungsmenge. Die UV-Bestrahlungsdauer betrug 15 Minuten. Die Reaktion wurde unter Stickstoff durchgeführt.

4.5.7. Reaktion von AgClO_4 an mit Iridium belegtem TiO_2

Belegungsmenge $\mu\text{mol Ir/g TiO}_2$	Endkonz. $\mu\text{mol Ag/26ml}$	ads. Menge $\mu\text{mol Ag/g}$
0	443	160
6	445	150
17	446	145
51	447	140
92	448	135
115	449	130
171	449	130

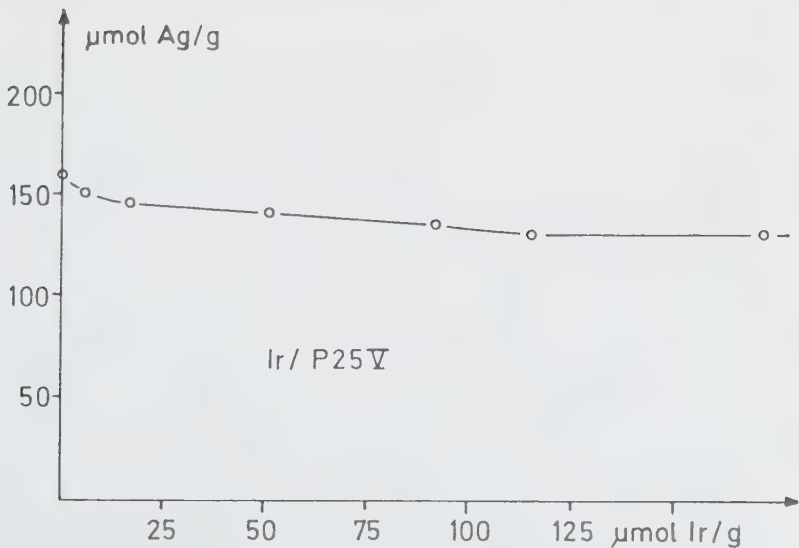


Abb. 4.12. Silberabscheidung aus einer methanolischen AgClO_4 -Lösung in Abhängigkeit von der Ir-Belegungsmenge. Die UV-Bestrahlungsdauer betrug 15 Minuten. Die Reaktion wurde unter Stickstoff durchgeführt.

4.5.8. Reaktion von AgClO_4 an mit Silber belegtem TiO_2

Belegungsmenge $\mu\text{mol Ag/g TiO}_2$	Endkonz. $\mu\text{mol Ag/26ml}$	ads. Menge $\mu\text{mol Ag/g}$
0	442	165
5	453	110
10	457	90
20	461	70
50	463	60
100	464	55
200	465	50
275	466	45

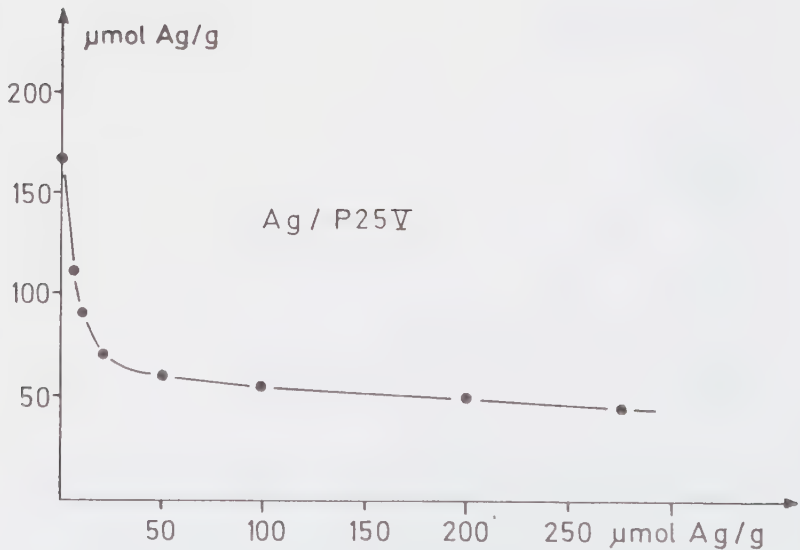


Abb. 4.13. Silberabscheidung aus einer methanolischen AgClO_4 -Lösung in Abhängigkeit von der Ag-Belegungsmenge. Die UV-Bestrahlungsdauer betrug 15 Minuten. Die Reaktion wurde unter Stickstoff durchgeführt.

4.5.9. Diskussion

Eine Vorbelegung von TiO_2 mit Edelmetallen beeinflusst die Ag - Silberabscheidung. Mit Rhodium, Iridium und Silber belegtes TiO_2 schwächen mit zunehmender Belegungsmenge die Reaktion. Palladium, Platin und Ruthenium weisen bei niedrigen Metallgehalten ein Minimum auf und zeigen bei höheren Belegungsmengen wieder die Aktivität von unbelegtem Titandioxid. Nur Au/TiO_2 steigert die Ag - Adsorption um bis zu 20 Prozent.

Die erhaltenen Ergebnisse scheinen in keinem Zusammenhang mit den Legierungsmöglichkeiten von Silber mit den restlichen Edelmetallen zu stehen. So sind Legierungen von Gold, Palladium und Platin mit Silber bekannt, während Iridium, Rhodium und Ruthenium schlecht bis unlöslich in Silber sind (261).

4.6. Zusammenfassung - Silberabscheidung

Untersucht wurde die photochemische Ag - Abscheidung aus Silbersalzen an TiO_2 P 25 V.

Erfolgt die Adsorption im Dunkeln aus wäßriger Lösung, so ist die adsorbierte Ag - Menge unabhängig von der Atmosphäre.

In methanolischer Lösung scheidet sich unter Luft etwa ein drittel mehr Silber ab, als unter Stickstoff.

Wird unter Stickstoff oder Luft in Abhängigkeit vom Lösungsmittel geschüttelt, kann in beiden Fällen in Methanol eine größere Ag - Abscheidung beobachtet werden.

Die durch UV - Bestrahlung abgeschiedene Ag - Menge aus einer Silbernitratlösung ist in Methanol/ N_2 etwa 3-4mal so groß, wie in Wasser/ N_2 .

Durch Desorptionsversuche konnte bewiesen werden, daß sich ein Teil des abgeschiedenen Silbers in Form von Silberionen auf der TiO_2 - Oberfläche befindet. Der Ag^+ -Gehalt nimmt mit der Bestrahlungszeit stark ab.

Es konnte eine Beziehung zwischen abgeschiedener Ag - Menge und den Ausgangskonzentrationen der Silbersalzlösungen gefunden werden. Je größer die Ag^+ -Konzentration zu Beginn der Bestrahlung ist, desto mehr Ag und Ag^+ befinden sich auf der TiO_2 - Oberfläche.

Eine starke Abhängigkeit vom Anion des Silbersalzes (und vom pH - Wert) beobachtet man nicht nur bei Ag - Abscheidung aus wässriger (72, 129), sondern auch aus methanolischer Lösung. Bei allen Silbersalzen erfolgte in Methanol/ N_2 während den ersten 10 Minuten UV - Bestrahlung eine starke Silberadsorption, die sich mit zunehmender Bestrahlungszeit zwar abschwächt, aber keinen Grenzwert erreicht. Die Abscheidungskurven lassen sich mit folgendem Mechanismus interpretieren. Der erste Reaktionsschritt besteht in einer starken Ag^+ -Adsorption mit gleichzeitiger Bildung von Ag^0 -Keimen. Die nun auftretende schwächere Silberadsorption kann mit der deaktivierenden Wirkung der bereits an morphologisch günstigen Plätzen abgeschiedenen Ag - Spezies erklärt werden. Die adsorbierten Silberionen werden in der Folge bevorzugt an der Ag^0/TiO_2 - Grenzfläche reduziert (116) und am Metall abgeschieden, was ein verstärktes Wachstum der Ag - Keime zur Folge hat. Mit zunehmender Bestrahlungszeit werden die Silberkeime immer größer, was den kontinuierlichen Kurvenverlauf erklären würde.

Mit Edelmetall vorbelegte TiO_2 - Proben schwächen die Ag - Abscheidung mehr oder weniger stark. Es lassen sich jedoch keine gemeinsamen Beziehungen aufstellen.

Abschließend sei erwähnt, daß ein Vergleich mit Literaturdaten nur dann sinnvoll ist, wenn die wichtigsten Parameter wie Bestrahlungszeit, Lichtfluß, Rührgeschwindigkeit, Lösungsmittel, Atmosphäre im Reaktionsgefäß sowie Konzentration, pH - Wert und Anion des Silbersalzes übereinstimmen.

4.7.Reaktionen mit Edelmetall/TiO₂ - Proben

Durch photochemisches Aufbringen der Edelmetalle auf TiO₂ werden Präparate mit veränderten katalytischen Eigenschaften (im Vergleich zum TiO₂ oder zum Metall) geschaffen. Die Aktivität der Proben hängt dabei stark von der Metall-belegungsmenge ab.

Photochemisch hergestellte M/TiO₂ P 25 V - Präparate sollten in Hinblick auf ihre Photoaktivität getestet werden. Die Reaktionsprodukte in diesen Reaktionen sollten gut erfaßbar und quantitativ bestimmbar sein. Als Testreaktionen wurden ausgewählt:

Oxidation von Ammoniak, Zersetzung von Nitrit, Zersetzung von chloridhaltigen Carbonsäuren und die Oxidation von Methanol. Bei allen Versuchen handelt es sich um photokatalytische Reaktionen, in denen die Proben mit UV - Licht bestrahlt wurden.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei den einzelnen Versuchen betrug im allgemeinen ± 5 Prozent. Wurden nach geraumer Zeit Wiederholungsversuche durchgeführt, so erhielt man zwar die selben Kurvenverläufe, in manchen Fällen jedoch bis zu ± 10 Prozent zur ursprünglichen Kurve verschoben.

4.7.1.Oxidation von Ammoniak

4.7.1.1.Experimentelles

Wie bereits in Kapitel 3.3. berichtet, wird wäßriger Ammoniak durch UV - Licht an Titandioxid oxidiert. Als Reaktionsprodukte konnten Nitrit, Nitrat und in geringen Mengen Hydrazin nachgewiesen werden.

Nachdem in Vorversuchen mit Edelmetall/ TiO_2 - Proben als Reaktionsprodukte nur Nitrit und Nitrat beobachtet werden konnten, wurde die Nitrit- und die Nitratbildung in Abhängigkeit von der Metall - Belegungsmenge untersucht.

200 mg -mit dem jeweiligen Metall- belegtes TiO_2 P 25 V wurde mit 25 ml 0,14 n wäßriger Ammoniaklösung unter Luft in einem gasdicht verschlossenen 50 ml-Rundkolben UV - bestrahlt.

Die Bestrahlungsdauer betrug immer 6 Stunden.

Der Abstand zwischen Lampe und Bestrahlungsgefäß war 15 cm.

Die Bestrahlungen erfolgten mit nur einer UV - Lampe.

Mit folgenden Edelmetallen wurde TiO_2 P 25 V belegt:

Palladium, Platin, Rhodium, Iridium, Ruthenium und Gold.

Als Vergleichsprobe wurden bei jeder Serie 200 mg TiO_2 P 25 V unter gleichen Bedingungen mitbestrahlt.

4.7.1.2.Ergebnisse

Wie die Abbildungen 4.14.-4.19. zeigen, lassen sich die untersuchten Edelmetalle in zwei Gruppen einteilen:

a) die Aktivität nimmt von Anfang an mit der Belegungsmenge ab (Iridium und Palladium)

b) nach Erreichen eines Aktivitätsmaximums (bei kleinen Belegungsmengen) geht die Aktivität mit weiterer Metallbelegung mehr oder weniger stark zurück.

Bei der Beurteilung der Einzelkurven stellt man fest, daß mit Palladium belegtes TiO_2 die Nitritbildung bei höheren Belegungsmengen um die Hälfte hemmt. Die Nitratmenge geht sogar auf 25% zurück.

Mit Iridium belegtes TiO_2 reduziert die Nitritbildung auf ein achtel, wogegen die Nitratbildung ein kleines Maximum durchläuft, dann auf die Hälfte zurück geht und bei höheren Belegungsmengen (100 $\mu\text{mol Ir/g}$) wieder die gleiche Aktivität wie

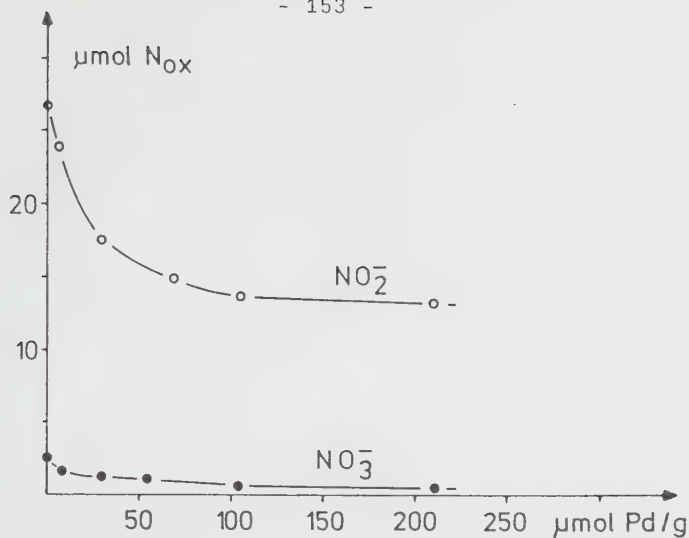


Abb. 4.14. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photo-oxidation einer 0,14 n wäßrigen NH_3 -Lösung als Funktion der Pd-Belegungsmenge.

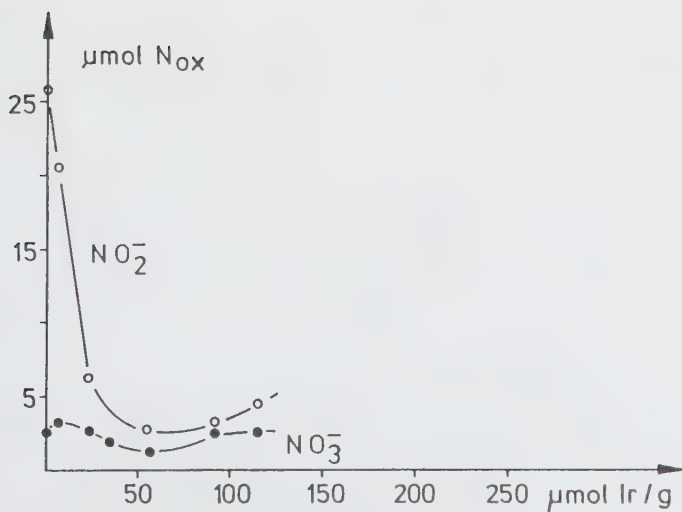


Abb. 4.15. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photo-oxidation einer 0,14 n wäßrigen NH_3 -Lösung als Funktion der Ir-Belegungsmenge.

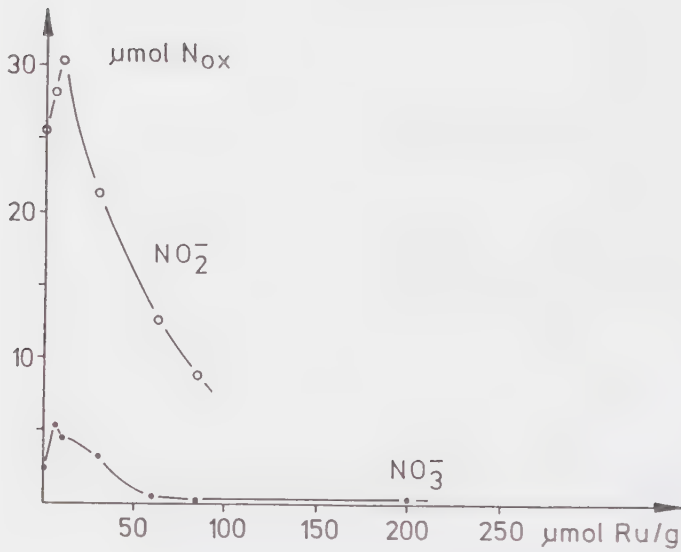


Abb. 4.16. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photo-oxidation einer 0,14 n wäßrigen NH_3 -Lösung als Funktion der Ru-Belegungs-menge.

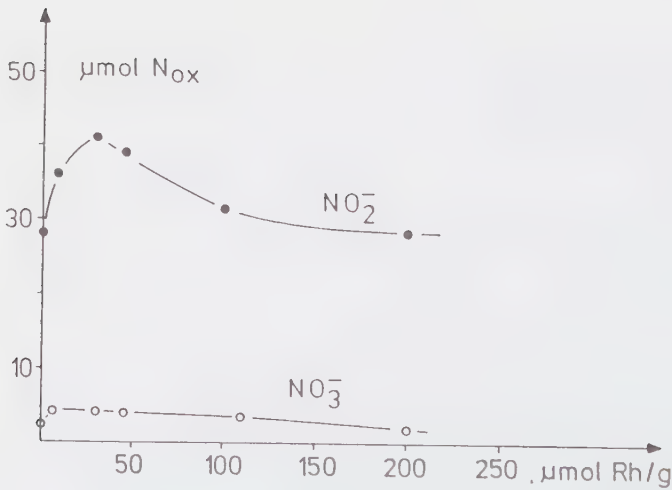


Abb. 4.17. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photo-oxidation einer 0,14 n wäßrigen NH_3 -Lösung als Funktion der Rh-Belegungs-menge.

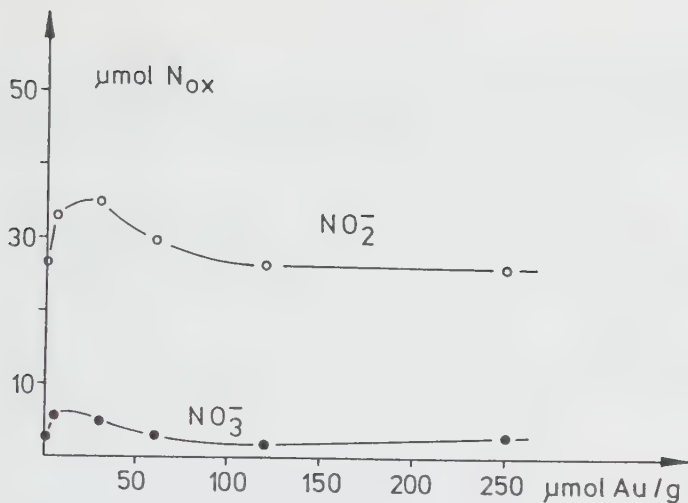


Abb. 4.18. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH_3 -Lösung als Funktion der Au-Belegungsmenge.

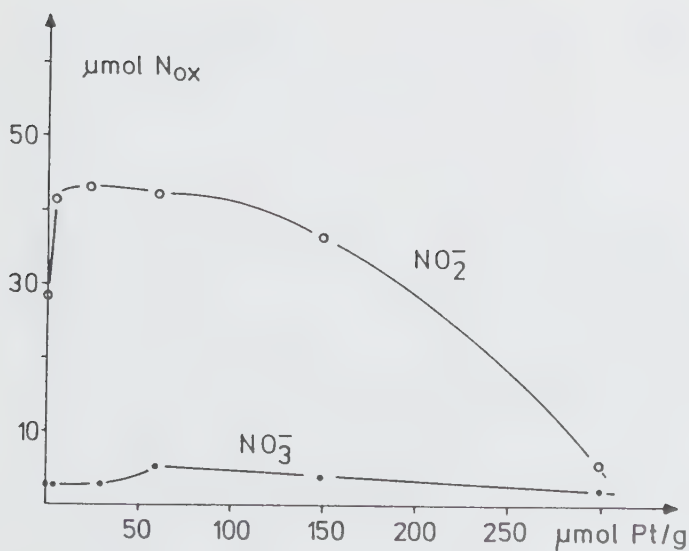


Abb. 4.19. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH_3 -Lösung als Funktion der Pt-Belegungsmenge.

bei unbelegtem TiO_2 zeigt.

Bei Verwendung von Ruthenium erhält man bei kleinen Belegungsmengen je ein scharfes Maximum. Mit weiterer Metallbelegung fällt die Aktivität sehr stark ab.

Zwei Maxima ($30 \mu\text{mol/g}$ bei der Nitrit- und $5 \mu\text{mol/g}$ bei der Nitratbildung) mit anschließendem Aktivitätsrückgang auf den Wert von unbelegtem TiO_2 sind die Merkmale der mit Rhodium belegten Präparate.

Au/TiO_2 - Katalysatoren zeigen ein ähnliches Verhalten wie Rh/TiO_2 - Proben. Aktivitätssteigerungen um 60-100% bei kleinen Belegungen mit anschließendem Rückgang auf das Ausgangsniveau.

Platin zeigt ein breites Aktivitätsmaximum (bei $5 - 60 \mu\text{mol Pt/g}$ bei Nitrit). Mit steigender Belegung geht die Nitritbildung gegen Null. Die Nitratmenge besitzt ein Maximum bei $60 \mu\text{mol Pt/g}$. Durch höhere Belegung sinkt die Aktivität auf die unbelegter TiO_2 - Proben.

Zusammenfassend können folgende Aussagen getroffen werden: Eine starke Inhibition der Ammoniak - Oxidation im Vergleich zu unbelegtem TiO_2 charakterisiert die Edelmetalle Iridium und Palladium und bei etwas größerer Belegungsmenge auch Ruthenium.

Für starke Aktivitätssteigerungen benötigt man im allgemeinen nur kleine Belegungsmengen, wie bei Ru, Au und Rh.

Mit weiter steigendem Metallgehalt geht die Aktivität zurück und zwar auf die unbelegter TiO_2 - Proben, wie die Beispiele Gold und Rhodium zeigen.

Der bei einigen Proben zu beobachtende Aktivitätsabfall könnte zum Teil auf reinen Lichtabsorptions - Effekten beruhen (268). (Durch die aufgebrachtē Edelmetalle trifft weniger Licht auf das TiO_2 - Teilchen und es entstehen weniger Elektron- Defektelektron-Paare.) Die gemessenen

Aktivitätssteigerungen und die teilweise sehr stark abfallenden Kurven mit zunehmender Metallbelegung sprechen jedoch gegen diese Möglichkeit.

Interessant sind die Abbildungen 4.20. und 4.21. Sie zeigen die Nitrit- bzw. die Nitratbildung an einem Bimetall - Katalysator in Abhängigkeit von der Belegungsmenge. Dieser Bimetall - Katalysator besteht aus einem aktivierenden Metall (Platin) und einem desaktivierenden Metall (Palladium). Die Belegungsmenge, die auf der Abszisse aufgetragen ist, gibt die Menge an Pt wieder, die zusätzlich zu $7,8 \mu\text{mol Pd/g TiO}_2$ abgeschieden wurde. Zusätzlich zu den mit dem Bimetall - Katalysator erhaltenen Werten sind noch die Ergebnisse der nur mit Platin belegten Katalysatoren aufgeführt.

Die oberen Kurven wurden von reinen Pt/TiO₂ - Katalysatoren erzeugt. Die darunter liegenden Kurven geben die Ergebnisse des Bimetall - Katalysators wieder.

Alle Bimetall - Katalysatoren wurden photochemisch hergestellt. Die Abscheidung erfolgte jeweils gemeinsam nach der in Kapitel 4.3. beschriebenen Methode.

Bei sehr kleinen Pt - Mengen (bis $2,5 \mu\text{mol Pt}$ bei der Nitritbildung) überwiegt der Aktivitätsrückgang. Mit zunehmender Platin - Belegung zeigen die Kurven dann fast reines Platin - Verhalten.

Der Bi - Katalysator aus Platin und Palladium auf TiO₂ zeigt also bei kleinen Belegungsmengen (bis $25 \mu\text{mol Pt}$) fast additives Verhalten in seinen katalytischen Eigenschaften. Bei höheren Pt - Gehalten knickt die Nitritkurve durch die Palladium - Desaktivierung früher ab; ebenso wird die Steigung der Nitratbildung (zum Maximum) erheblich abgeschwächt.

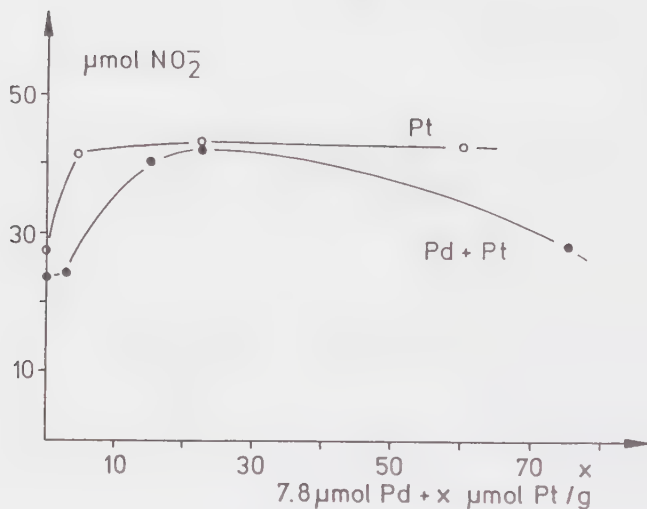


Abb. 4.20. Nitritbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH_3 -Lösung als Funktion der Pt-Belegungsmenge, die zusätzlich zu 7,8 μmol Pd/g TiO_2 abgeschieden wurde. Die obere Kurve wurde von reinen Pt/ TiO_2 -Katalysatoren erzeugt.

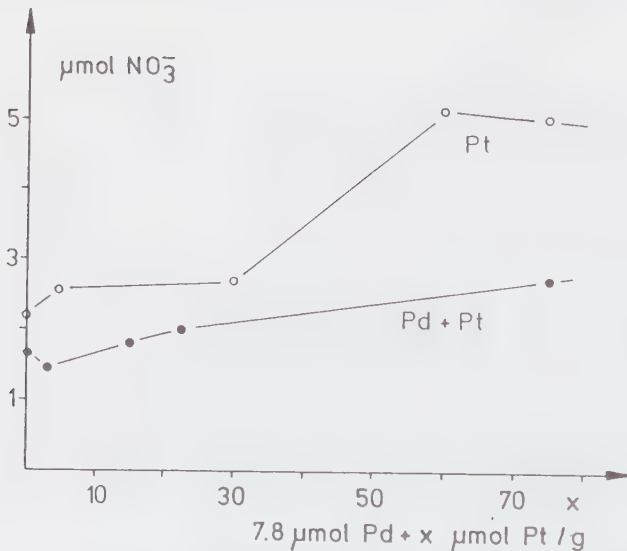


Abb. 4.21. Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH_3 -Lösung als Funktion der Pt-Belegungsmenge, die zusätzlich zu 7,8 μmol Pd/g TiO_2 abgeschieden wurde. Die obere Kurve wurde von reinen Pt/ TiO_2 -Katalysatoren erzeugt.

Abbildung 4.22. zeigt die Abhängigkeit der Nitrit- und Nitratbildung von der Bestrahlungszeit für eine aktive Rh/TiO₂ - Probe.

Die Belegungsmenge beträgt 37 μmol Rh/g TiO₂ P 25 V.

Bestrahlt wurde mit zwei UV - Lampen.

Man erhält für die Rh/TiO₂ - Probe einen ähnlichen Kurvenverlauf wie bei TiO₂ P 25 V.

Die Bildung von Nitrit ist in diesem Fall ca. 8mal so groß wie die von Nitrat.

Nach 10 Stunden betrug der Umsatz des im Reaktionsgefäß vorhandenen Ammoniaks etwa 3 Prozent.

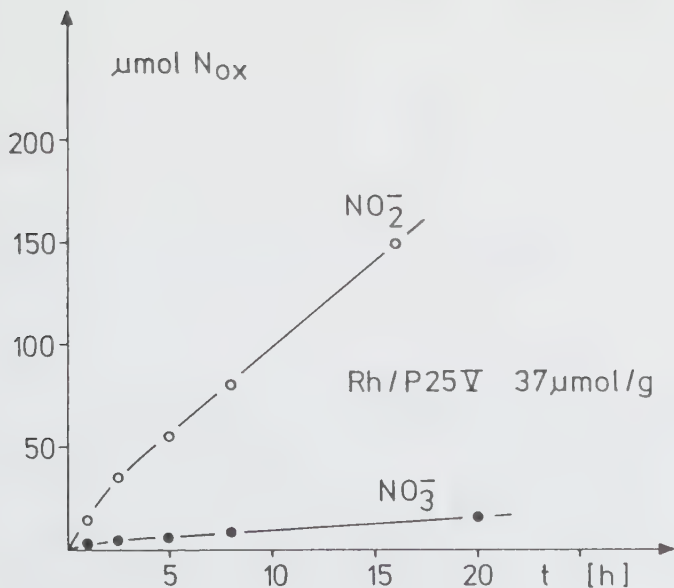


Abb. 4.22. Nitrit- und Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,14 n wäßrigen NH_3 -Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit. Katalysator: 37 μmol Rh/g TiO₂.

4.7.2.UV - Bestrahlung von Nitrit in Gegenwart von M/TiO_2 - Katalysatoren

4.7.2.1.Experimentelles

Die Bestrahlungen von Nitrit wurden bis auf die Bestrahlungszeit unter den gleichen Bedingungen wie in Kapitel 3.6. durchgeführt.

25 ml 0,1 m wäßrige KNO_2 - Lösung wurden mit 200 mg Katalysator in gasdicht verschlossenen Kolben unter Luft UV - bestrahlt. Zu Beginn und am Ende eines jeden Bestrahlungszyclus wurde TiO_2 P 25 V als Vergleichsprobe vermessen. Die Bestrahlungsdauer betrug in allen Fällen 24 Stunden. Als Katalysatoren fanden Silber, Gold, Ruthenium, Rhodium und Palladium Verwendung.

4.7.2.2.Ergebnisse

Die Abbildungen 4.23.-4.29. zeigen die Kurven der Nitrat- und Ammoniakbildung in Abhängigkeit von der Edelmetallbelegungsmenge.

Auffallend ist bei allen Kurven, daß mit kleinen Belegungsmengen ein Aktivitätsmaximum erreicht wird. Mit steigendem Metallgehalt erniedrigt sich die Aktivität der Proben.

Die einzige Ausnahme bilden Au/TiO_2 - Katalysatoren. Mit steigender Goldbelegung wächst die gebildete Nitratmenge an, um ab ca. 200 $\mu\text{mol Au/g}$ nur noch geringfügig zuzunehmen. Bemerkenswert erscheinen die hohen Ammoniakmengen (Maxima) nach 24 Stunden UV - Bestrahlung. Zur Erinnerung: nach 5 Stunden UV - Bestrahlung wurden bei unbelegtem TiO_2 P 25 V

nur noch etwa 2 μmol Ammoniak gefunden.

Mit Rhodium auf TiO_2 werden bei einer Belegungsmenge von 37 μmol Rh/g etwa 45 μmol Ammoniak beobachtet.

Mit 10 μmol Silber können ca. 35 μmol Ammoniak erreicht werden.

Bei 11 μmol Au/g und 35 μmol Pd/g können immer noch etwa 7 - 8 μmol Ammoniak nachgewiesen werden, wogegen bei Ruthenium der Nachweis auf Ammoniak negativ ausfiel, unabhängig von der Belegung.

Die Nitratbildung steigt durch Ruthenium-, Rhodium- und Silberbelegung auf das ca. 2fache und fällt bei höheren Belegungsmengen auf annähernd die gleiche Aktivität zurück, die unbelegtes TiO_2 zeigt.

Bemerkenswert ist, daß Palladium das einzige Metall ist, an dem Hydrazin in nachweisbaren Mengen entsteht (ca. 4 μmol). Die Reduktionsreaktion von Nitrit zu Ammoniak scheint an M/TiO_2 - Proben effizienter abzulaufen als an unbelegtem P 25 V. Es kommt zu einer höheren stationären Konzentration an Ammoniak. Die gute Reduktionsfähigkeit der M/TiO_2 - Katalysatoren kann mit der Bildung von atomarem H an der Metall - Oberfläche erklärt werden. Der atomare H ist mobil und kann sowohl mit adsorbiertem Nitrit wie auch mit der TiO_2 - Oberfläche (zu Ti^{3+}) wechselwirken, die ihrerseits dann adsorbierte Spezies reduzieren kann.

Bei der Bestrahlung von Nitritlösungen mit M/TiO_2 - Katalysatoren wurden ähnliche Ergebnisse wie bei der Ammoniak - Oxidation erhalten.

Mit zunehmender Metallbelegung geht die Aktivität auf die von unbelegtem TiO_2 zurück.

Aktivitätsmaxima traten bei kleinen Edelmetallmengen auf.

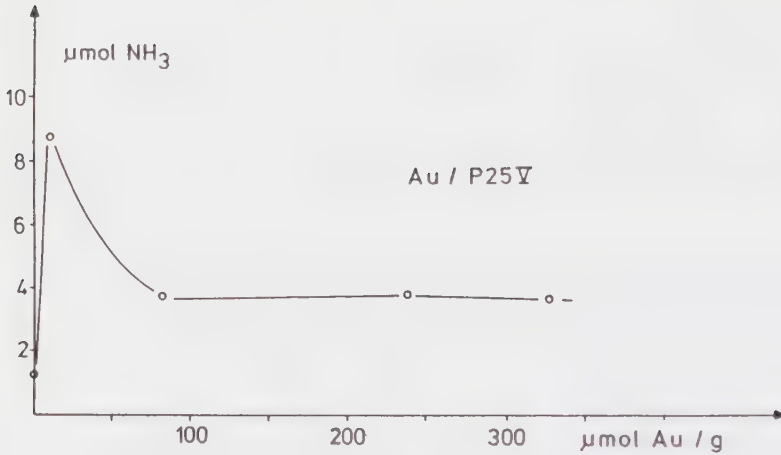


Abb. 4.23. Ammoniakbildung bei der Photooxidation einer 0,1 m wäßrigen KNO_2 -Lösung als Funktion der Au-Belegungsmenge. Die Bestrahlungsdauer betrug 24 Stunden.

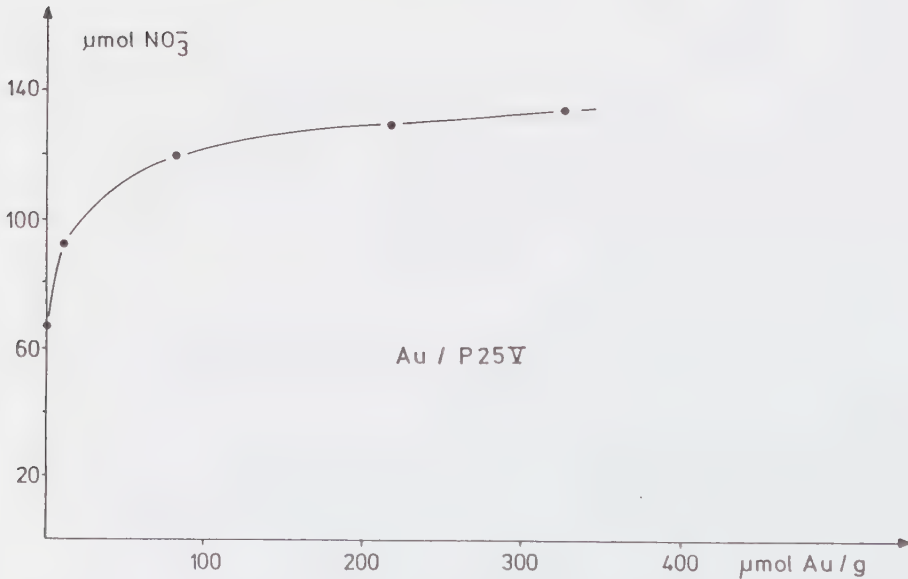


Abb. 4.24. Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,1 m wäßrigen KNO_2 -Lösung als Funktion der Au-Belegungsmenge. Die Bestrahlungsdauer betrug 24 Stunden.

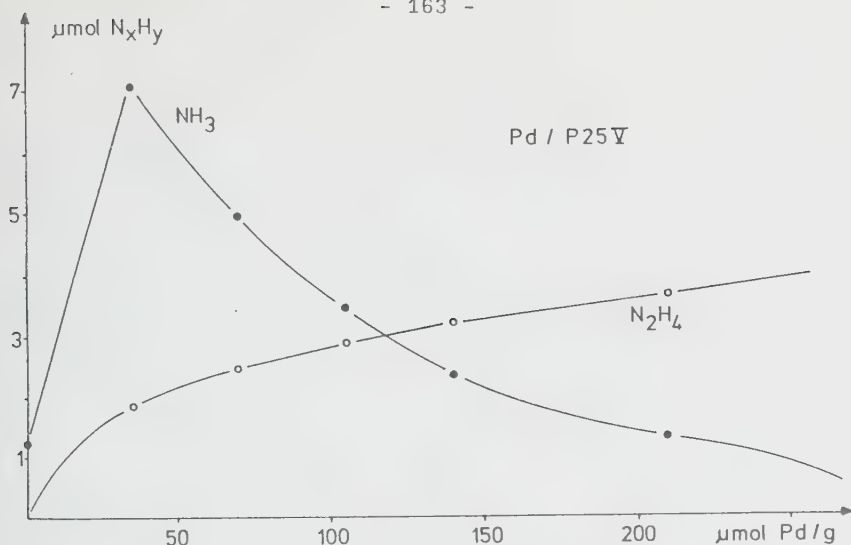


Abb. 4.25. Ammoniak- und Hydrazinbildung bei der Photooxidation einer 0,1 m wäßrigen KNO_3 -Lösung als Funktion der Pd-Belegungsmenge. Die Bestrahlungsdauer betrug 24 Stunden.

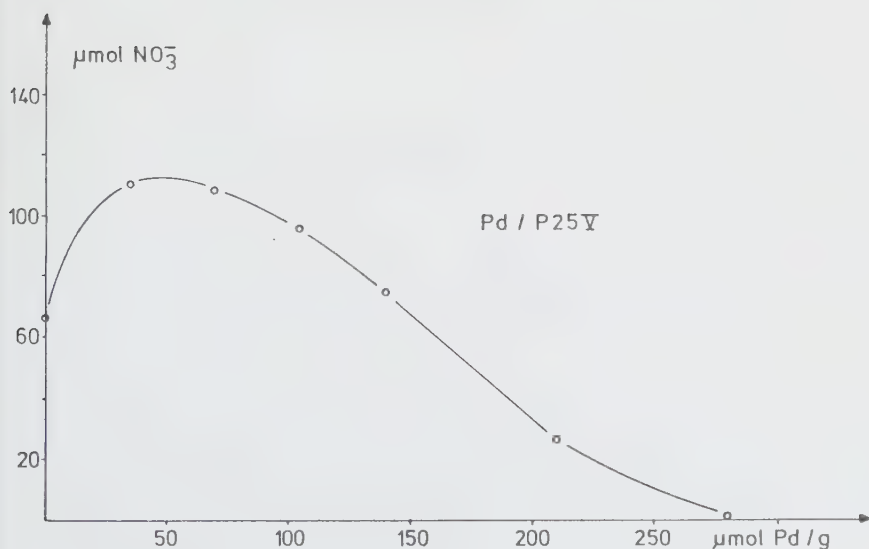


Abb. 4.26. Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,1 m wäßrigen KNO_2 -Lösung als Funktion der Pd-Belegungsmenge. Die Bestrahlungsdauer betrug 24 Stunden.

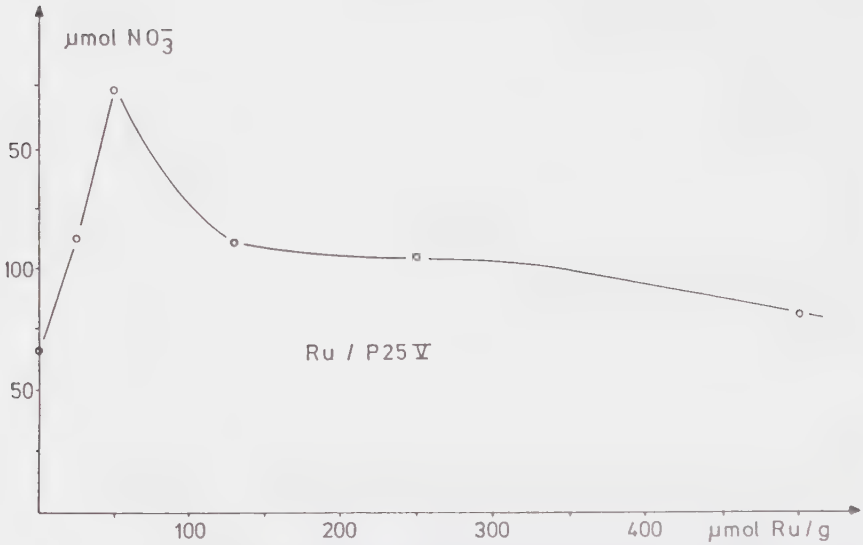


Abb. 4.27. Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,1 m wäßrigen KNO_2 -Lösung als Funktion der Ru-Belegungsmenge. Die Bestrahlungsdauer betrug 24 Stunden.

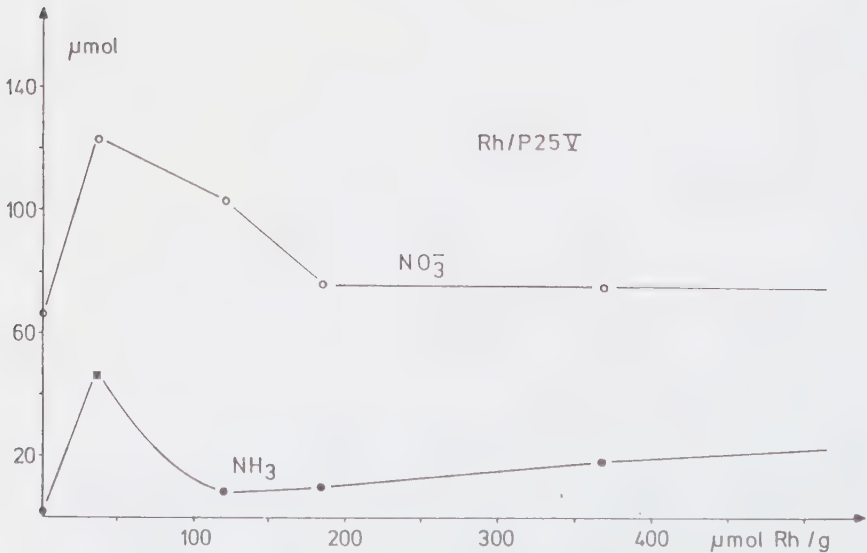


Abb. 4.28. Ammoniak- und Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,1 m wäßrigen KNO_2 -Lösung als Funktion der Rh-Belegungsmenge. Die Bestrahlungsdauer betrug 24 Stunden.

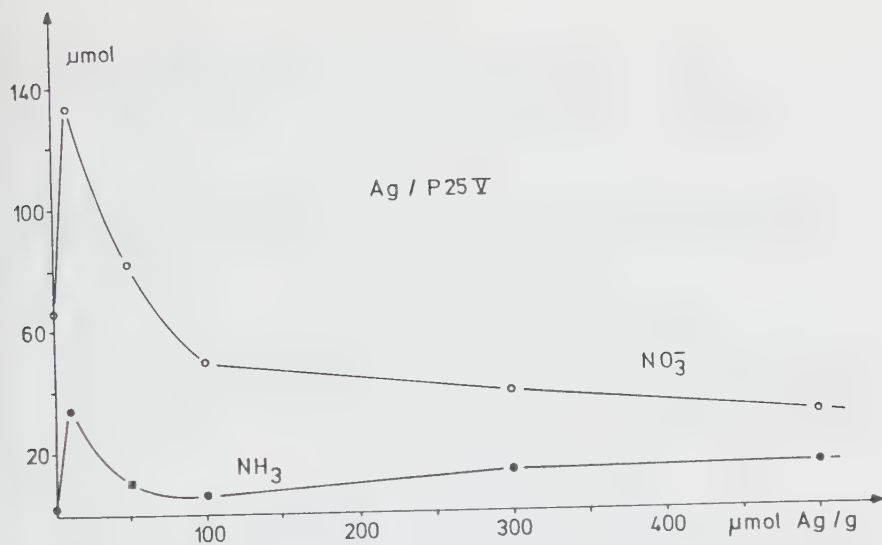


Abb. 4.29. Ammoniak- und Nitratbildung bei der Photooxidation einer 0,1 m wäßrigen KNO_2 -Lösung als Funktion der Ag-Belegungsmenge. Die Bestrahlungsdauer betrug 24 Stunden.

4.7.3. Zusammenhänge zwischen der Ammoniak - und Nitrit - Bestrahlung in Gegenwart von M/TiO_2 - Katalysatoren

Der entscheidende Schritt bei der Reaktion von Ammoniak mit UV - belichtetem edelmetallbelegtem TiO_2 scheint die Nitritbildung zu sein. Ist genügend Nitrit vorhanden, erfolgt die Weiteroxidation zu Nitrat. Dabei unterscheiden sich die Edelmetall - Katalysatoren allerdings drastisch in ihrer Aktivität bei kleinen und großen Belegungsmengen.

Am Beispiel von Rh/TiO_2 - Katalysatoren soll der Reaktionsablauf erläutert werden. Kleine Mengen von Rhodium erzielen bei der Oxidation von Ammoniak (Abb. 4.17.) im Vergleich zu unbelegtem TiO_2 erheblich mehr Nitrit. Aus Abb. 4.28.

(Bestrahlung von Nitrit) erkennt man, daß bis 180 $\mu\text{mol Rh/g}$ mehr Nitrat als mit unbelegtem TiO_2 gebildet wird. Dies würde bedeuten, daß das bei der NH_3 - Oxidation gebildete Nitrit - bis zu einer Belegungsmenge von 180 $\mu\text{mol Rh/g}$ - verstärkt zu Nitrat weiteroxidiert werden müßte. Wie aus Abb. 4.17. ersichtlich, trifft diese Annahme bis zu einer Rh - Menge von ca. 160 $\mu\text{mol/g}$ auch zu.

Damit dürfte ein weiterer Beweis erbracht worden sein, daß die Nitritmenge die bestimmende Größe bei der Ammoniak - Oxidation ist.

Zu erwähnen ist noch die starke reduktionsvermittelnde Wirkung der Edelmetalle (Ausnahme: Ruthenium), durch die ein Teil des gebildeten Nitrits der Weiteroxidation entzogen wird.

4.7.4. Reaktion von KNO_3 mit Wasserstoff an Pt/TiO_2 - Katalysatoren

Es wurde mit der gleichen Versuchsanordnung wie in Abschnitt 3.7.4. gearbeitet.

Durch 300 ml 1 m wäßriger KNO_3 - Lösung, in der sich 100 mg des Pt/TiO_2 - Katalysators befanden, wurde während der gesamten Reaktionszeit (bis zu 5 Stunden) ein definierter Wasserstoffstrom geleitet.

Die Versuche wurden mit und ohne UV - Bestrahlung durchgeführt.

Als Katalysatoren fanden nur Pt/TiO_2 - Proben Verwendung. Quantitativ analysiert wurden die Reaktionsprodukte Nitrit und Ammoniak.

Bezüglich der Nitrit (Ammoniak) - Bildungsgeschwindigkeit scheint eine Abhängigkeit von der Belegungsmenge zu bestehen. So wird mit 75 $\mu\text{mol Pt/g}$ eine größere Bildungsgeschwindigkeit erreicht, als mit 150 oder 300 $\mu\text{mol Pt/g}$ (im Dunkeln). Das bei kleineren Belegungsmengen auftretende Bildungsmaximum könnte damit erklärt werden, daß diese Probe die größte spezifische Platin - Oberfläche pro Gramm Platin besitzt. Wasserstoff wird dissoziativ an Platin adsorbiert. Der gebildete atomare H ist mobil und kann sich sogar auf der TiO_2 - Oberfläche bewegen (spill-over) und dort Ti^{4+} zu Ti^{3+} reduzieren. Ob adsorbierte Nitrationen von Ti^{3+} oder von H reduziert werden, ist allerdings ungewiß.

Wird die Suspension mit UV - Licht bestrahlt, beobachtet man für 150 $\mu\text{mol Pt/g}$ ein Maximum in der Nitrit- und Ammoniakbildung. Bei der Reaktion unter UV - Licht spielen offensichtlich weitere Faktoren eine entscheidende Rolle, so daß die Bestimmung des Mechanismus und damit des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes rein spekulativ wären.

Belegungsmenge $\mu\text{mol Pt/g}$	Bildungsgeschwindigkeit in nmol/ml und min		
	Nitrit	Ammoniak	
0	0,3	0,4	ohne UV
75	2,3	1,6	ohne UV
150	1,2	0,8	ohne UV
300	0,9	0,6	ohne UV
0	0,9	0,6	mit UV
75	1,0	0,7	mit UV
150	1,8	1,1	mit UV
300	0,9	0,9	mit UV

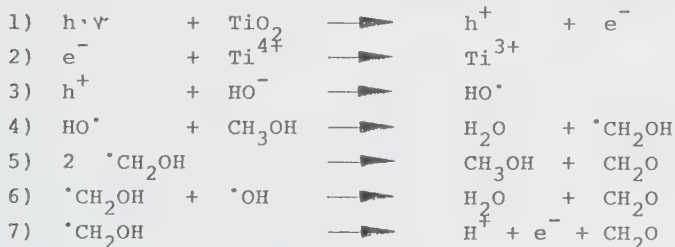
4.7.5.Oxidation von Methanol

Zur Bestimmung der photochemischen Aktivität verschiedener M/TiO_2 - Proben kann das Oxidationsvermögen der durch Licht-einstrahlung erzeugten Defektelektronen oder das Reduktionsvermögen der Elektronen herangezogen werden.

Ein empfindliches und bereits von Steinle (130) und Dünnwald (131) angewandtes Verfahren bietet die Photooxidation von Methanol zu Formaldehyd.

4.7.5.1.Reaktionsverlauf

Die Reaktion wird durch die im UV - Licht erzeugten positiven Löcher ausgelöst. Sie greifen im Primärschritt Oberflächenhydroxylgruppen unter Bildung von OH - Radikalen an, die ihrerseits in der Lage sind Methanol zu oxidieren.



In Anwesenheit von Sauerstoff oxidiert dieser die entstehenden Ti^{3+} -Ionen. Die sich bildenden O_2^- -Spezies können ebenfalls oxidierend wirken. Wird unter Stickstoff gearbeitet, können die entstandenen Ti^{3+} -Ionen nicht reoxidiert werden und man erhält eine Suspension mit blauem TiO_2 .

4.7.5.2. Experimentelles

Zunächst sollte die Einwaage bestimmt werden, bei der eine optisch dichte Suspension erreicht wird.

Zu diesem Zweck wurden jeweils 50 ml Methanol mit unterschiedlichen Mengen TiO_2 suspendiert. Die Bestrahlung erfolgte in einem 100 ml-Rundkolben, der gasdicht verschlossen wurde. Die über der Suspension befindliche Atmosphäre bestand aus Luft.

Bestrahlt wurde 20 min mit einer UV - Lampe. Der Abstand zwischen Lichtquelle und Bestrahlungsgefäß betrug 15 cm. Nach Ablauf der Reaktion wurde die Suspension so lange zentrifugiert, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Davon entnahm man 1 ml für die photometrische Formaldehydbestimmung (s. Kapitel Analytik).

Aus Abbildung 4.30. erkennt man, daß bei 100 mg Einwaage die optimale Suspensionsdichte erreicht ist. Größere TiO_2 - Mengen bewirken keinen höheren Umsatz, kleinere Einwaagen produzieren weniger Formaldehyd.

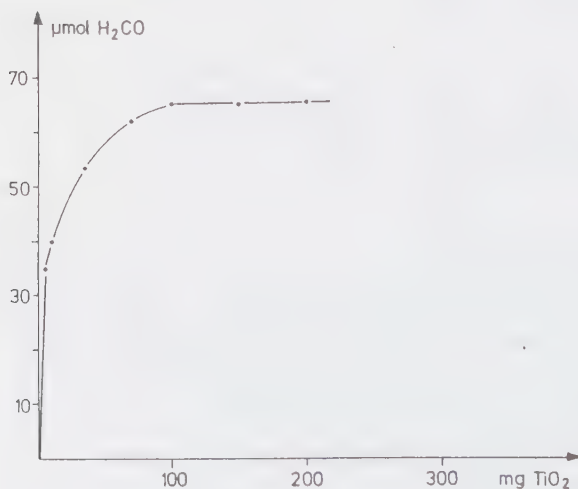


Abb. 4.30. Formaldehydbildung bei der Photooxidation von Methanol in Abhängigkeit von der TiO_2 -Einwaage.

4.7.5.3. Bestrahlungszeitabhängigkeit

Befindet sich nach 20 min UV - Bestrahlung noch genügend Sauerstoff im Reaktionsgefäß, um weiteres Methanol bzw. gebildete Ti^{3+} -Ionen zu oxidieren?

Um diese Frage zu klären, wurden 200 mg TiO_2 P 25 V in 50 ml Methanol suspendiert und unterschiedliche Zeiten unter Luft UV - bestrahlt.

In Abbildung 4.31. kommt deutlich die Linearität zwischen der gebildeten H_2CO - Menge und der Bestrahlungszeit zum Ausdruck. Ein Verbrauch des vorhandenen Luftsauerstoffs ist selbst nach 45 min noch nicht zu erkennen.

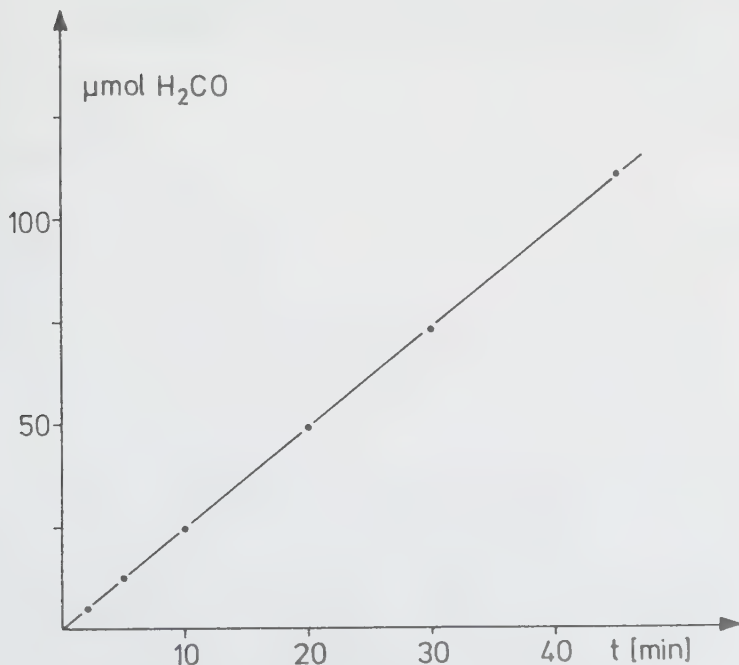


Abb. 4.31. Formaldehydbildung bei der Photooxidation von Methanol in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit.

4.7.5.4. Reaktion mit M/TiO_2 - Proben

Die folgenden Bestrahlungsversuche mit edelmetallbelegten TiO_2 - Präparaten wurden mit 50 ml Methanol und 200 mg Einwaage unter Luft durchgeführt. Als Referenzprobe wurde TiO_2 P 25 V am Anfang und Ende eines Bestrahlungszyclus mitbestrahlt.

Die untersuchten Edelmetalle lassen sich in drei Gruppen einteilen (Abb. 4.32.-4.38.):

- 1) nach einem kleinen Maximum bei niedrigen Belegungsmengen fällt die Anfangsaktivität mit zunehmender Metallbelegung um 10-20% (Au, Ag, Pd und Rh).
- 2) Mit Ruthenium oder mit Iridium belegtes TiO_2 zeigt mit wachsender Belegung einen gewaltigen Aktivitätsrückgang.
- 3) Mit steigender Platin - Belegung nimmt die Formaldehydmenge stark zu.

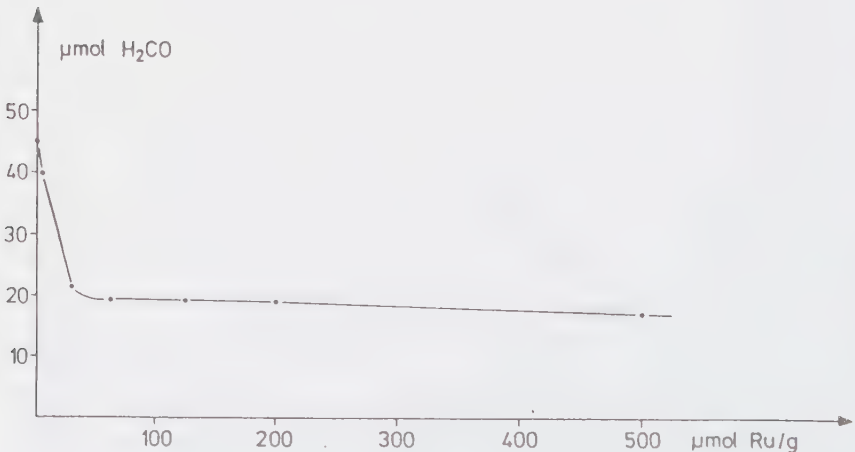


Abb. 4.32. Die Bildung von Formaldehyd bei der photochemischen Methanol-Oxidation als Funktion der Ru-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 20 Minuten.

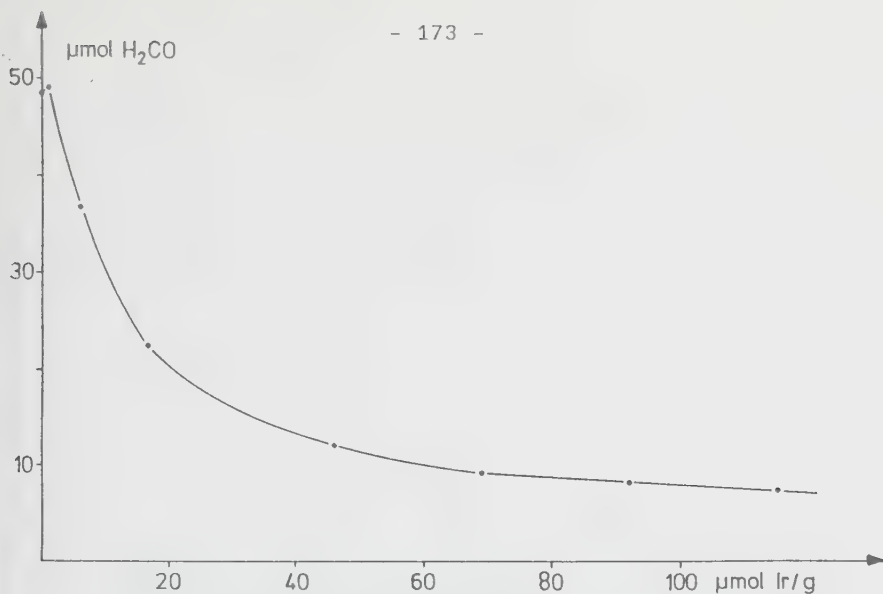


Abb. 4.33. Die Bildung von Formaldehyd bei der photochemischen Methanol-Oxidation als Funktion der Ir-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 20 Minuten.

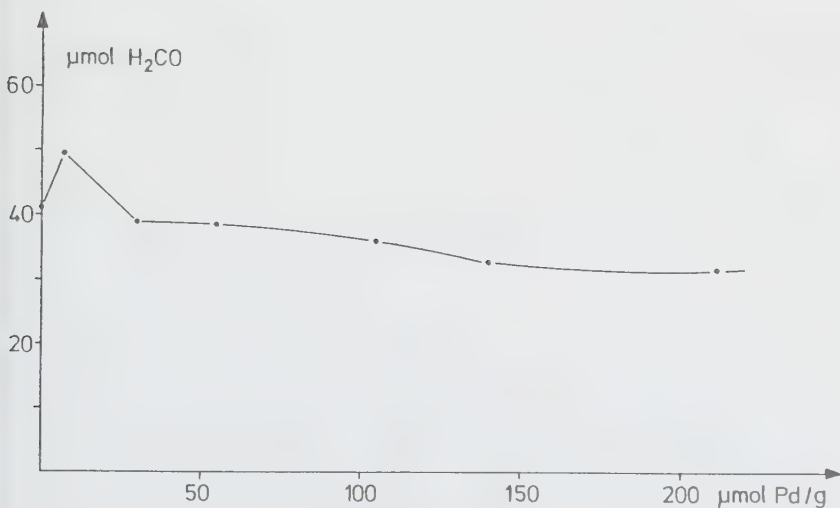


Abb. 4.34. Die Bildung von Formaldehyd bei der photochemischen Methanol-Oxidation als Funktion der Pd-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 20 Minuten.

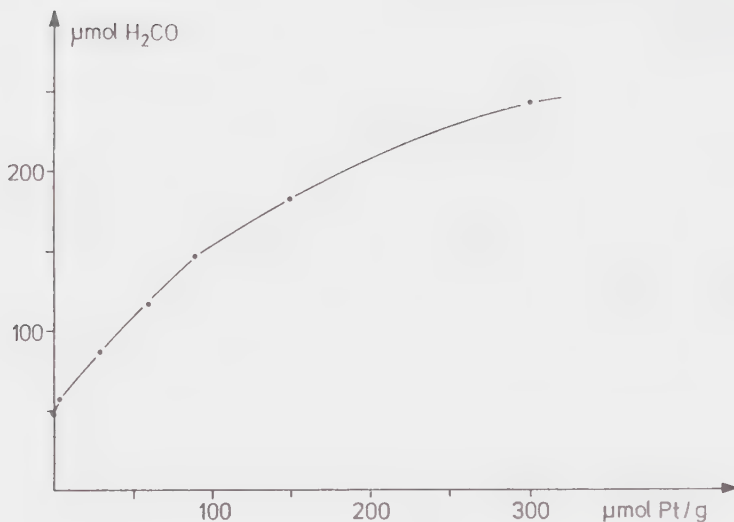


Abb. 4.35. Die Bildung von Formaldehyd bei der photochemischen Methanol-Oxidation als Funktion der Pt-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 20 Minuten.

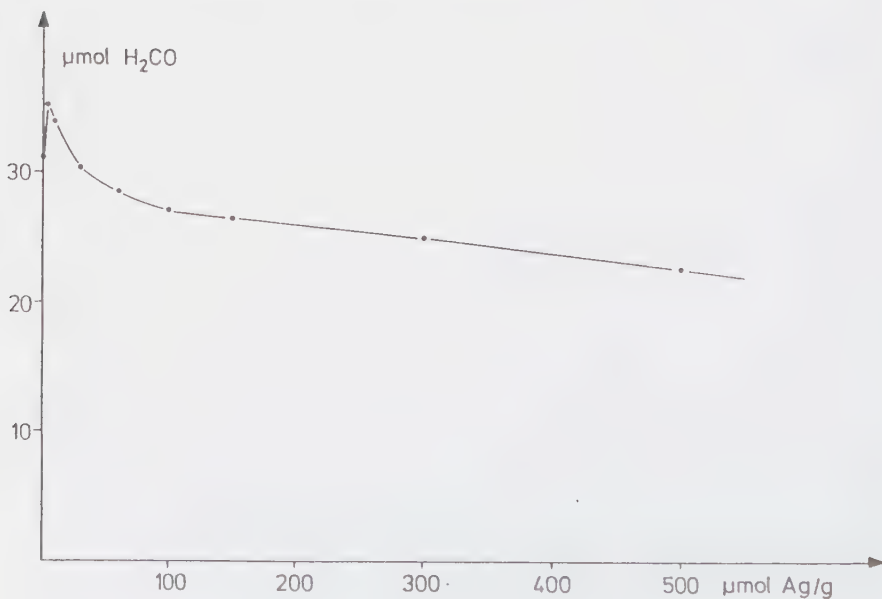


Abb. 4.36. Die Bildung von Formaldehyd bei der photochemischen Methanol-Oxidation als Funktion der Ag-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 20 Minuten.

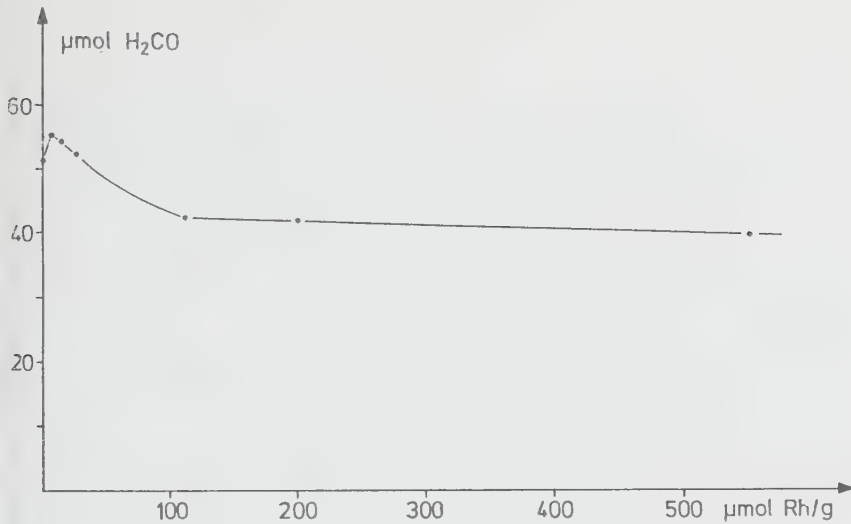


Abb. 4.37. Die Bildung von Formaldehyd bei der photochemischen Methanol-Oxidation als Funktion der Rh-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 20 Minuten.

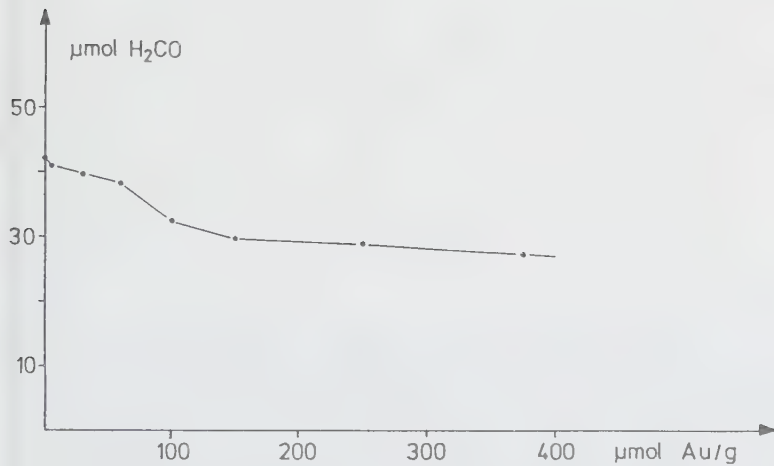


Abb. 4.38. Die Bildung von Formaldehyd bei der photochemischen Methanol-Oxidation als Funktion der Au-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 20 Minuten.

Die Aktivitätsabnahme der meisten M/TiO_2 - Präparate bedeutet nicht, daß diese Systeme in der Methanol - Oxidation inaktiv sind. Sie steuern die Reaktion nur zu anderen Produkten. So konnten als Oxidationsprodukte Ameisensäuremethylester, CO und CO_2 (72) nachgewiesen werden.

Bemerkenswert ist das starke Anwachsen der Formaldehydmenge mit zunehmender Platinbelegung. Selbst ohne Trägermaterial TiO_2 zeigt Platin schon eine beachtliche Aktivität bezüglich der Methanol - Oxidation. So produzieren 25 mg käufliches Pt - Mohr (spezif. Oberfläche $24\text{ m}^2/\text{g}$) nach 15 minütiger UV - Bestrahlung $69,5\text{ }\mu\text{mol H}_2\text{CO}/25\text{ ml}$.

Zum Vergleich wurden einige durch Reaktion mit Na-Formiat und Natriumcarbonat hergestellte Metallschwämme in Bezug auf die Methanol - Oxidation untersucht. 25 mg Probensubstanz wurden in 25 ml Methanol einerseits mit UV - Licht, andererseits mit einer Tageslichtlampe bestrahlt.

Probe	UV - Licht	Tageslicht
	$\mu\text{mol H}_2\text{CO}/25\text{ ml}$	
Platin (käufli.)	69,5	71,9
Platin	69,1	71,5
Palladium	31,6	35,6
Ruthenium	3,5	4,9
Rhodium	3,1	4,0

Platin produziert bereits eine beträchtliche Menge an Formaldehyd ohne Photohalbleiter TiO_2 . Die unter Tageslicht erzeugten Formaldehydwerte liegen etwas höher. Der Grund könnte in der erhöhten Reaktionstemperatur ($5-10^\circ\text{C}$) der Suspension liegen. Während Palladium eine Zwischenstellung einnimmt, zeigen Ruthenium - und Rhodium - Schwämme hinsichtlich der Formaldehyd - Bildung nur noch geringe Aktivität.

Die Abbildungen 4.39.-4.41. zeigen die Bildung von Formaldehyd in Abhängigkeit von der Belegungsmenge bei Bimetall - Katalysatoren.

Bei konstanter Pd - Menge (7,8 μmol Pd/g) und wachsender Pt - Belegung steigt die H_2CO - Kurve weniger steil, als bei reinen Pt/ TiO_2 - Präparaten (Abb. 4.39.). Bei gleichbleibender Platinbelegung tritt bis 7,8 μmol Pd/g eine leichte Aktivitätssteigerung (Abb. 4.40.) ein, der ein Rückgang mit zunehmender Pd - Menge folgt (Abb. 4.41.). Bemerkenswerterweise trifft diese Beobachtung auch auf Pd/ TiO_2 - Katalysatoren zu. Abschließend noch einige Vergleiche zwischen einfach, doppelt und dreifach belegten M/ TiO_2 - Präparaten.

Belegungsmenge und Element μmol M/g TiO_2 P 25 V	Formaldehydmenge μmol $\text{H}_2\text{CO}/25$ ml
7,0 (Pd) + 6,7 (Pt)	50,4
7,4 (Rh) + 7,6 (Pt)	35,4
7,4 (Rh) + 7,8 (Pd)	32,5
7,4 (Rh) + 7,8 (Pd) + 7,5 (Pt)	33,1
15,2 (Pt)	71,2
15,2 (Pt) + 7,8 (Pd)	62,5
15,2 (Pt) + 7,0 (Ru)	23,1
14,8 (Rh)	54,3
14,8 (Rh) + 7,0 (Ru)	22,1

Auch mit diesen Beispielen kann die Einteilung in drei Gruppen nachvollzogen werden:

Platin zeigt die höchste Aktivität für die Formaldehydbildung. Palladium und Rhodium weisen geringere Formaldehydausbeuten auf, während Ruthenium als Vertreter der dritten Gruppe durch einen hohen Aktivitätsverlust bezüglich der Formaldehydbildung gekennzeichnet wird.

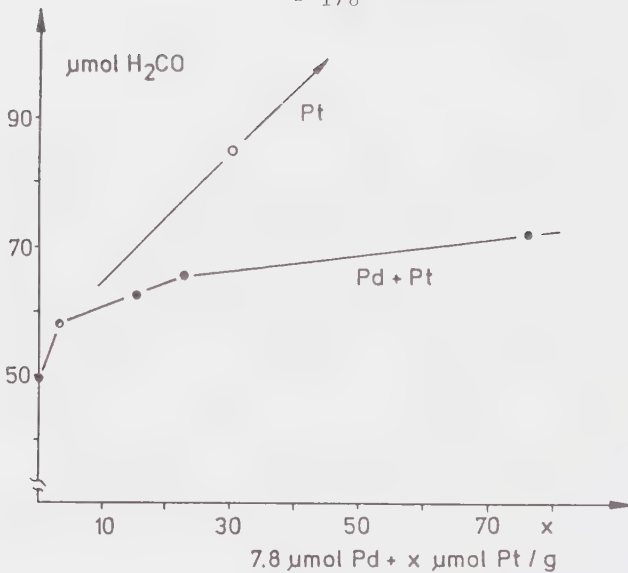


Abb. 4.39. Formaldehydbildung bei der Photooxidation von Methanol als Funktion der Metallbelegung. Die Belegungsmenge beträgt $7,8 \mu\text{mol Pd}$ und die jeweilige Pt -Menge/ g TiO_2 . Zum Vergleich wurde die Kurve von Pt/TiO_2 -Proben eingezeichnet.

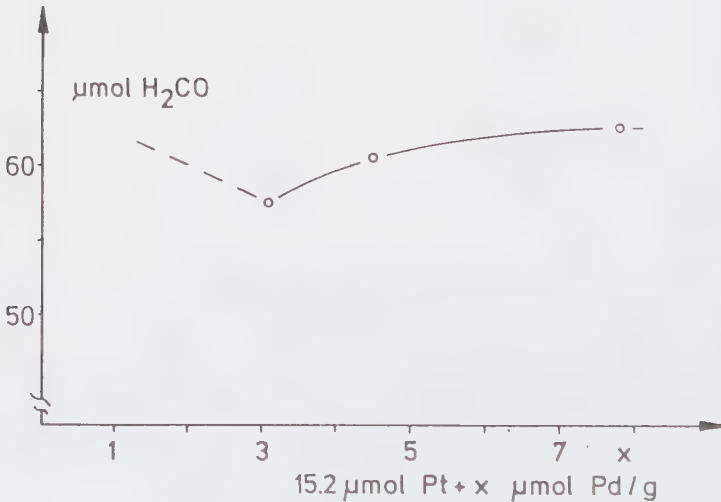


Abb. 4.40. Formaldehydbildung bei der Photooxidation von Methanol als Funktion der Metallbelegung. Die Belegungsmenge beträgt $15,2 \mu\text{mol Pt}$ und die jeweilige Pd -Menge/ g TiO_2 .

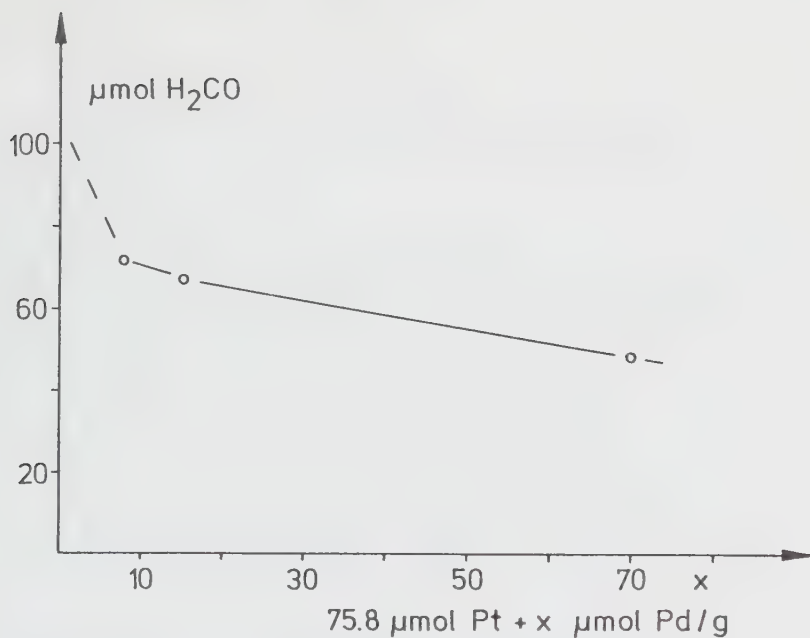


Abb. 4.41. Formaldehydbildung bei der Photooxidation von Methanol als Funktion der Metallbelegung. Die Belegungsmenge beträgt $75,8 \mu\text{mol Pt}$ und die jeweilige Pd-Menge/g TiO_2 .

4.7.5.5. Quantenausbeuten für M/TiO_2 - Präparate bei der Methanoloxidation

Hatchard und Parker (132, 133) entwickelten ein chemisches Aktinometer mit weitaus höherer Empfindlichkeit und Genauigkeit als das Uranyloxalat - Aktinometer. Die Wirkung des K_3FeOx_3 - Aktinometers beruht auf der spektralphotometrischen Bestimmung des Photolyseprodukts Fe^{2+} aus Kaliumferrioxalat mit 1.10.- Phenanthrolin. Die Empfindlichkeit dieser Methode ist um mehr als zwei Zehnerpotenzen größer, als die des älteren Uranyloxalat - Aktinometers. Außerdem kann das Kaliumferrioxalat - Aktinometer über einen weiten Wellenlängenbereich benutzt werden. Die genaue Quantenausbeute ist für dreizehn verschiedene Wellenlängen zwischen 254 und 579 nm ermittelt worden.

Die Quantenausbeute bei 365/6 nm wurde zu 1,21 bestimmt. Die für den Versuch benötigte Wellenlänge von 366 nm wurde mittels eines Flüssigkeitsfilters und eines Ultraviolettglasfilters ausgefiltert. Das Flüssigkeitsglasfilter besteht aus einer 1 cm dicken 20%igen $CuSO_4$ - Lösung. Das Filterglas UG 1 (0,25 cm Dicke) der Fa. Schott ist nur für UV - Licht durchlässig.

Mit Hilfe der Quantenausbeute von 1,21 und der durch Photolyse entstehenden Menge an Fe^{2+} kann die Intensität der Lichteinstrahlung berechnet werden. In einem parallel unter gleichen Bedingungen durchgeführten Ansatz wird TiO_2 bzw. M/TiO_2 in Methanol bestrahlt und die entstandene Menge an Formaldehyd bestimmt. Aus diesem Ergebnis und der Bestimmung

der Intensität der eingestrahlten Lichtmenge kann mit Hilfe folgender Beziehung

Quantenausbeute =

= gebildete Menge H_2CO /eingestrahlte Lichtmenge (jeweils in μmol)

die Quantenausbeute für die photochemische Reaktion von TiO_2 mit Methanol berechnet werden.

Die Bestrahlungen wurden in zwei 50 ml-Rundkolben durchgeführt, die gleichen Abstand von der UV - Lampe besaßen. In einem der gasdicht verschlossenen Reaktionsgefäße befanden sich 25 ml K_3FeOx_3 - Lösung unter Stickstoff, im anderen 25 ml Methanol und 200 mg Katalysator. Erfolgte die Bestrahlung von Methanol nicht unter Luft, so wurden die Suspensionen jeweils vor Reaktionsbeginn 5 min mit dem betreffenden Gas gespült.

Die Formaldehydbestimmung erfolgte wie bereits beschrieben.

Die Fe^{2+} -Menge wurde mit 1.10.-Phenanthrolin spektralphotometrisch erfaßt.

Bei der Bestrahlung von reinem Methanol konnte keine Formaldehydbildung festgestellt werden.

Tabelle 4.1.: Quantenausbeuten einiger M/ TiO_2 - Katalysatoren bezüglich der MeOH - Oxidation

Element	Belegungsmenge $\mu\text{mol M/g TiO}_2$	Atmosphäre	Quanten- ausbeute
Rhodium	7,5	N_2	0,67
	22	N_2	0,49
	37	N_2	0,39
	7,5	O_2	0,97
	22	O_2	0,90
	37	O_2	0,93
Gold	25	N_2	0,41
	100	N_2	0,24
	10	O_2	1,20
	25	O_2	1,08
	100	O_2	1,01

Element	Belegungsmenge $\mu\text{mol M/g TiO}_2$	Atmosphäre	Quanten- ausbeute
Ruthenium	5	N ₂	0,39
	20	N ₂	0,35
	84	N ₂	0,23
	5	O ₂	0,85
	20	O ₂	0,55
	84	O ₂	0,32
Iridium	6	N ₂	0,46
	23	N ₂	0,14
	92	N ₂	0,06
	6	O ₂	0,75
	23	O ₂	0,34
	92	O ₂	0,15
Palladium	7	N ₂	2,65
	24	N ₂	0,20
	89	N ₂	0,42
	210	N ₂	0,36
	7	O ₂	5,28
	24	O ₂	0,72
	89	O ₂	0,65
	210	O ₂	0,46
TiO ₂ P 25 V		N ₂	0,45
		O ₂	1,15

Die Abbildungen 4.42.-4.46. zeigen die Quantenausbeuten in Abhängigkeit von der Metallbelegungsmenge. Die Kurven sind fast identisch mit den im letzten Kapitel beschriebenen Form-
aldehydbildungskurven.

Wie nicht anders erwartet, erhält man unter Sauerstoff höhere Quantenausbeuten als unter Stickstoff. Der Grund dafür liegt in der bereits beschriebenen Bildung von O₂⁻-Ionen durch

Leitungselektronen. O_2^- -Ionen können, wie Defektelektronen, Methanol zu H_2CO oxidieren. Da unter Stickstoff die Reduktion von O_2 nicht ablaufen kann, fehlt hier die zusätzlich gebildete H_2CO - Menge.

Die Quantenausbeute von TiO_2 P 25 V liegt unter Stickstoff bei 0,45 und unter Sauerstoff bei 1,15. Unter Stickstoff reagiert also fast jedes zweite Defektelektron mit Methanol zu Formaldehyd.

Ähnliche Quantenausbeuten konnten bereits für TiO_2 P 25 I (0,47), P 25 III (0,45) und P 25 II (0,25) erzielt werden (130).

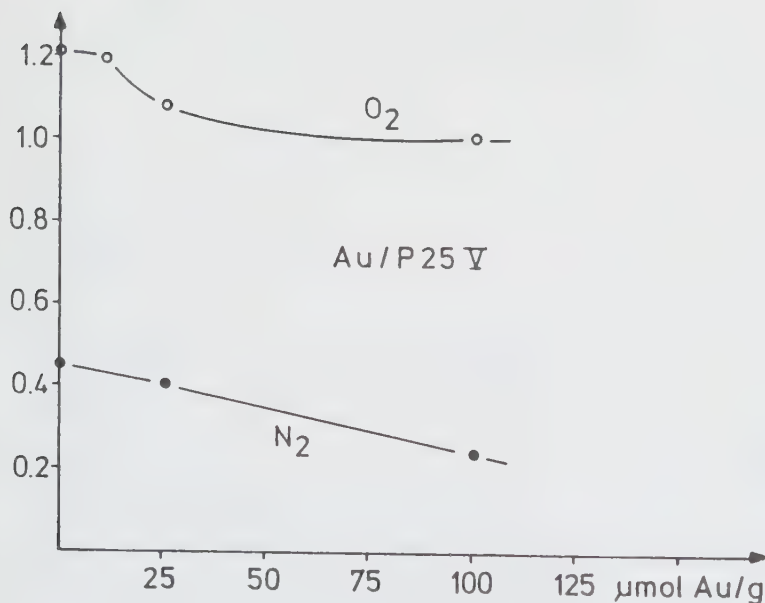


Abb. 4.42. Quantenausbeuten bei der Photooxidation von Methanol als Funktion der Au-Belegungsmenge.

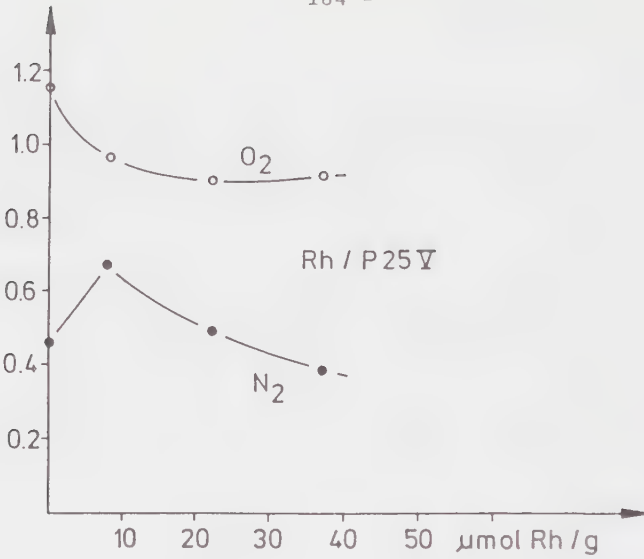


Abb. 4.43. Quantenausbeuten bei der Photooxidation von Methanol als Funktion der Rh-Belegungsmenge.

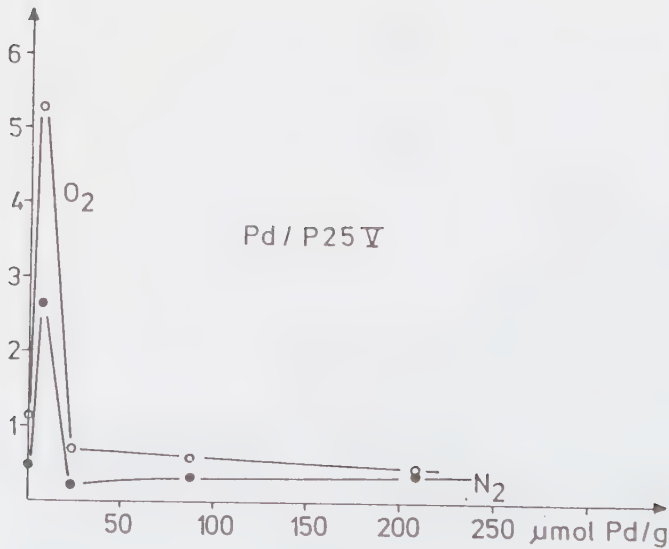


Abb. 4.44. Quantenausbeuten bei der Photooxidation von Methanol als Funktion der Pd-Belegungsmenge.

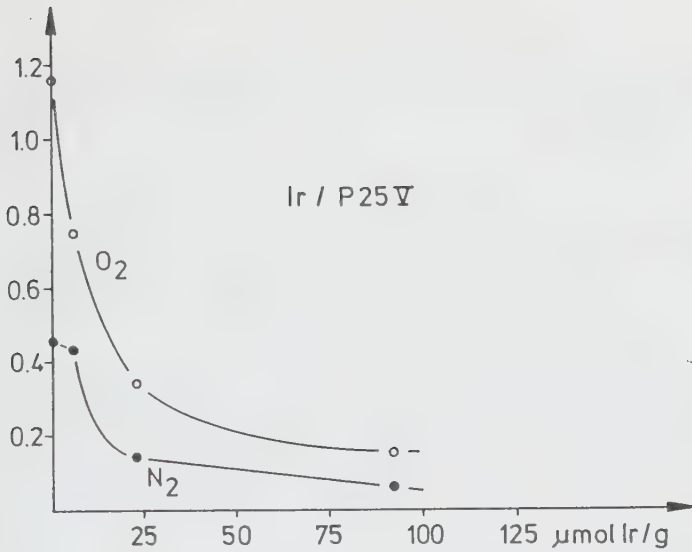


Abb. 4.45. Quantenausbeuten bei der Photooxidation von Methanol als Funktion der Ir-Belegungs-menge.

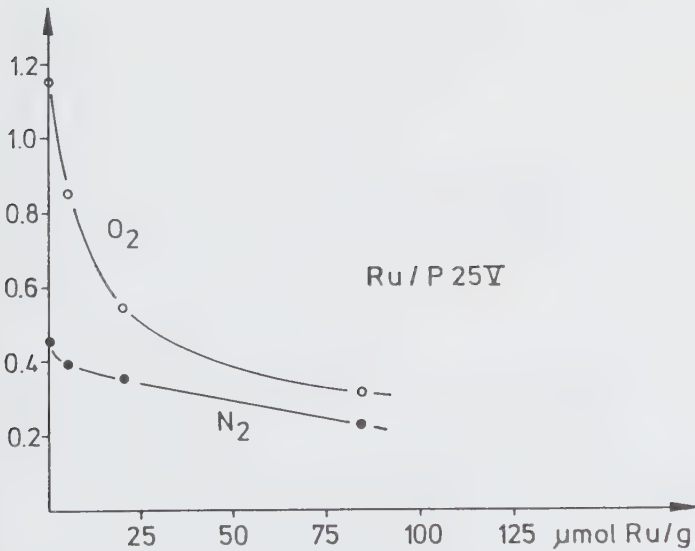


Abb. 4.46. Quantenausbeuten bei der Photooxidation von Methanol als Funktion der Ru-Belegungs-menge.

4.7.5.6. Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Dauer der UV - Bestrahlung bei der photochemischen Metallabscheidung

Um die katalytische Aktivität photochemisch hergestellter M/TiO_2 - Proben miteinander vergleichen zu können, mußte die Frage beantwortet werden: hängt die Aktivität der Proben von der Dauer der photochemischen Metallabscheidung ab?

Zu diesem Zweck wurden Pd/TiO_2 - Katalysatoren hergestellt, die eine Abscheidungsdauer zwischen 6 und 65 Stunden aufwiesen. Die Belegungsmenge betrug jeweils $70 \mu\text{mol Pd/g}$.

In 50 ml-Kolben wurden 100 mg Katalysator und 25 ml Methanol während 20 min UV - bestrahlt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.47. graphisch dargestellt.

Es besteht offensichtlich kein Zusammenhang zwischen der katalytischen Aktivität (MeOH - Oxidation) und der Abscheidungsdauer photochemisch hergestellter M/TiO_2 - Proben, solange die Metallmenge vollständig abgeschieden wird.

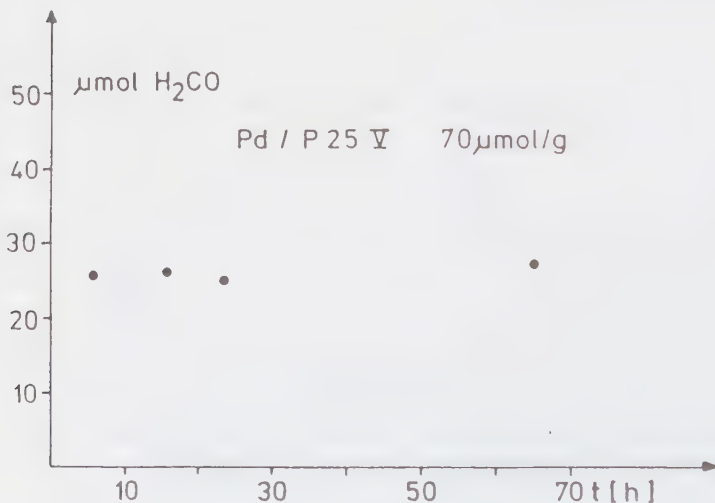


Abb. 4.47. Formaldehydbildung bei der Photooxidation von Methanol in Abhängigkeit von Pd/TiO_2 -Katalysatoren, die bei unterschiedlichen Zeiten photochemisch abgeschieden wurden.

4.7.6. Reaktionen mit chloridhaltigen organischen Spezies

4.7.6.1. Photochemische Zersetzung von Monochloressigsäure

4.7.6.1.1. Allgemeines

Spaltungsversuche von E. Rudberg (134) an Monochloressigsäure bei einer Wellenlänge von 253,6 nm, waren der Anlaß für J. Steinle (130), die Zersetzung von Chloressigsäure mit kurzwelligem Licht an TiO_2 zu untersuchen.

Steinle fand, daß bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von 366 nm unter Luft bereits Chlorid entsteht, auch ohne Zusatz von TiO_2 , wogegen unter Stickstoff selbst nach 17stündiger Bestrahlung kein Chlorid nachgewiesen werden konnte.

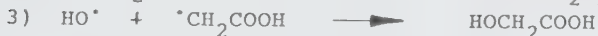
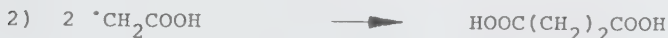
Er beobachtete außerdem einen Zusammenhang zwischen der unter Stickstoff gebildeten Chloridmenge und der Zahl der oberflächenständigen OH - Gruppen.

Unter Luft soll Chloressigsäure an TiO_2 unbegrenzt zersetzt werden.

Steinle postulierte einen Reaktionsmechanismus, bei dem die Chloridabspaltung unter Stickstoff durch photogenerierte Leitungselektronen verursacht wird:

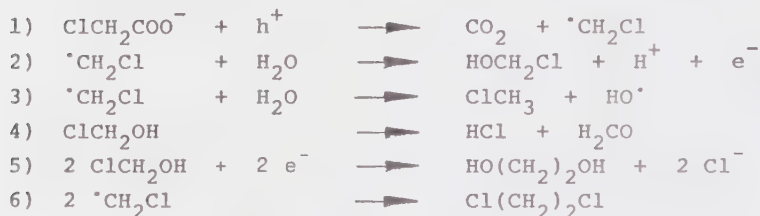


als weitere Reaktionsschritte wären möglich:



R. Müller (102) beobachtete Chloridbildung bei der Reaktion von Monochloressigsäure mit photochemisch reduziertem TiO_2 . Er schloß daraus, daß die Chloridbildung auch ohne Mitwirkung von Defektelektronen möglich ist.

D. Dünnwald (131) und B. Amberg (135) fanden dagegen, daß Defektelektronen für die Entstehung von Chlorid verantwortlich sein müssen.



Sie bestrahlten Monochloressigsäure mit TiO_2 unter Stickstoff und ermittelten ein Verhältnis von CO_2 zu $\text{Cl}^- > 1$. Falls die Umsetzung nur über Defektelektronen erfolgt, muß Chlor auch noch in anders gebundener Form als Chlorid vorliegen. Die Reaktionen 3) und 6) zeigen solche Möglichkeiten auf. Andererseits entstand viermal mehr Chlorid als Formaldehyd (135), was ebenso beweist, daß Chlorid nicht nur durch Reaktion 4) entstehen kann.

Der Angriff von Defektelektronen unter Abspaltung von CO_2 ist bei Essigsäure als Photo - Kolbe - Reaktion bereits bekannt (136).

Bei dem hier zu diskutierenden Mechanismus kann das entstehende ClCH_2 - Radikal sein Elektron in das Leitungsband von TiO_2 injizieren. Nach Reaktion mit Wasser entsteht Chlor-

Hydroxymethan, das in einer Folgereaktion in HCl und Formaldehyd zerfällt.

Klare Aussagen über einen weiteren Zersetzungsmechanismus sind anhand der Vielzahl von Radikalreaktionen nicht möglich. Weiterhin muß beachtet werden, daß Photolysereaktionen an TiO_2 ablaufen können, deren Folgereaktionen nicht bekannt sind.

Bei der Zersetzung von Monochloressigsäure mit M/TiO_2 - Katalysatoren sollte der Einfluß der Edelmetallbelegung auf die Photoreaktion untersucht werden.

4.7.6.1.2. Experimentelles

Die Bestrahlungen erfolgten mit einer UV - Lampe. Der Abstand zwischen UV - Lampe und Kolben betrug 12,5 cm.

In 100 ml-Rundkolben wurden 100 mg des Katalysators in 50 ml 0,1 n wäßriger Chloressigsäure suspendiert. Die Probenbehälter wurden vor der Bestrahlung mindestens 5 min lang mit Stickstoff gespült und dann gasdicht verschlossen.

Die Bestrahlungszeit betrug immer drei Stunden.

Die Abscheidung des Katalysators geschah durch einstündiges Zentrifugieren der Suspension bei 12000 Umdrehungen pro Minute. Es folgte eine quantitative Bestimmung von Chlorid und Formaldehyd in der Lösung.

Die Bestrahlungen wurden in zwei verschiedenen Bestrahlungskästen durchgeführt.

4.7.6.1.3. Ergebnisse

Bei der Bestrahlung von Monochloressigsäure ohne TiO_2 konnten geringe Mengen an Chlorid (ca. 4 μmol) und Formaldehyd (ca. 0,4 μmol) gefunden werden, die im folgenden von den gemessenen Bruttokonzentrationen abgezogen wurden. Eine Dunkelreaktion von M/TiO_2 - Katalysatoren mit Chloressigsäure wurde nicht beobachtet. In den Abbildungen 4.48.-4.61. sind die Ergebnisse graphisch dargestellt.

Rhodium bewirkt fast keine Veränderung der Formaldehydproduktion. Mit steigender Belegung erhöht sich die Chloridmenge um ca. das 1,5fache.

Bei Palladium fällt die hohe Chloridkonzentration auf, die bei 100 $\mu\text{mol Pd/g}$ ein Maximum erreicht. Auch die Formaldehydkurve zeigt ein Maximum, allerdings bei kleinerer Belegung. Mit Silber belegte Proben produzieren etwa die zweifache Menge an Chlorid. Die H_2CO - Kurve zeigt ein Maximum bei kleiner Belegung und fällt dann auf das Niveau von unbelegtem TiO_2 zurück.

Die Formaldehydwerte von Iridium/ TiO_2 - Katalysatoren nehmen mit steigender Belegung drastisch ab. Die Chloridwerte bewegen sich auf dem Niveau von TiO_2 P 25 V.

Platin bewirkt eine starke Verminderung der Formaldehydbildung, andererseits eine beträchtliche Erhöhung der Chloridmenge.

Ein stetiger Abfall der H_2CO - Kurve kennzeichnet Gold/ TiO_2 - Katalysatoren. Die Chloridbildung nimmt mit der Belegungsmenge zu.

Mit Ruthenium belegtes TiO_2 produziert ca. das 2fache an Chlorid. Die H_2CO - Menge nimmt bis 12 $\mu\text{mol Ru/g}$ stark ab, um dann konstant zu bleiben.

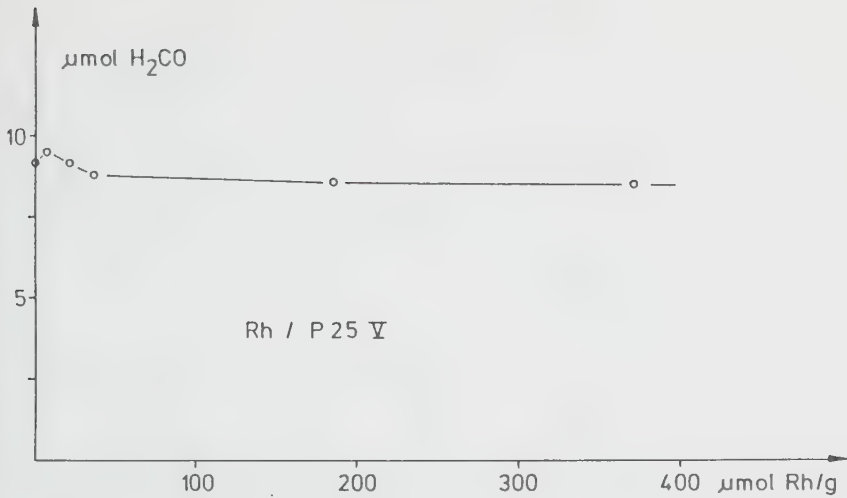


Abb. 4.48. Formaldehydbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen Chloressigsäure-Lösung als Funktion der Rh-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

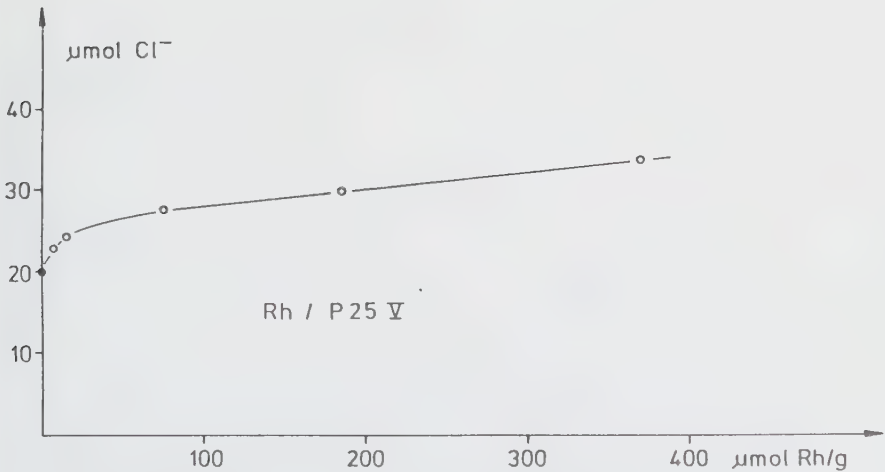


Abb. 4.49. Chloridbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen Chloressigsäure-Lösung als Funktion der Rh-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

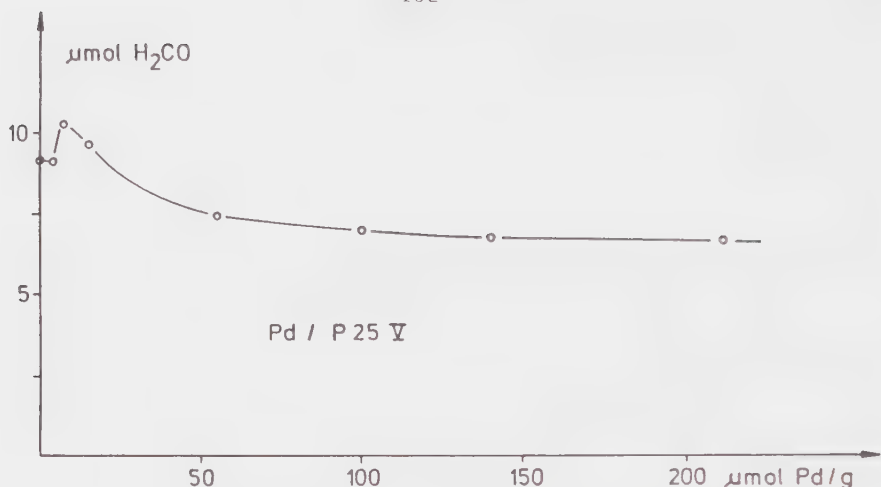


Abb. 4.50. Formaldehydbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen Chloressigsäure-Lösung als Funktion der Pd-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

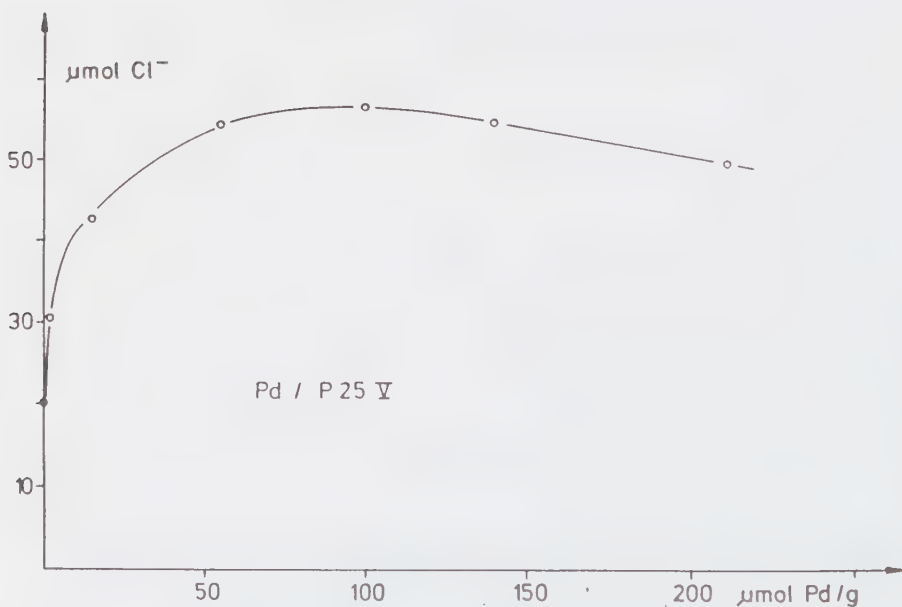


Abb. 4.51. Chloridbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen Chloressigsäure-Lösung als Funktion der Pd-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

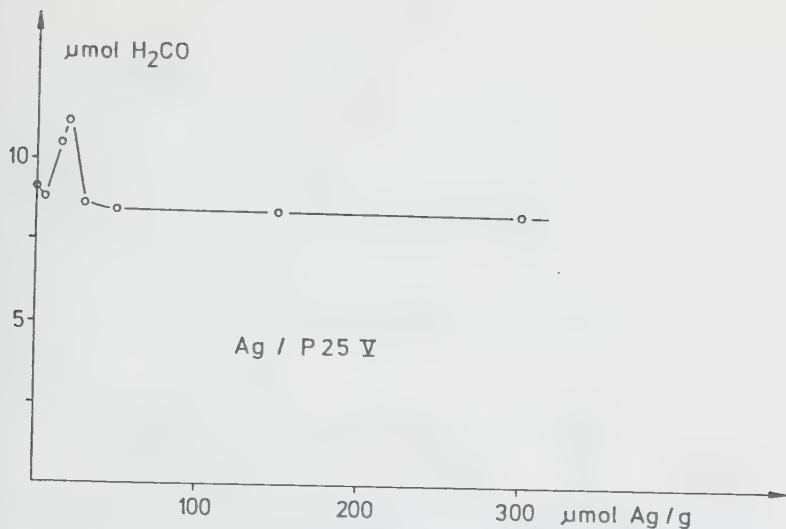


Abb. 4.52. Formaldehydbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen Chloressigsäure-Lösung als Funktion der Ag-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

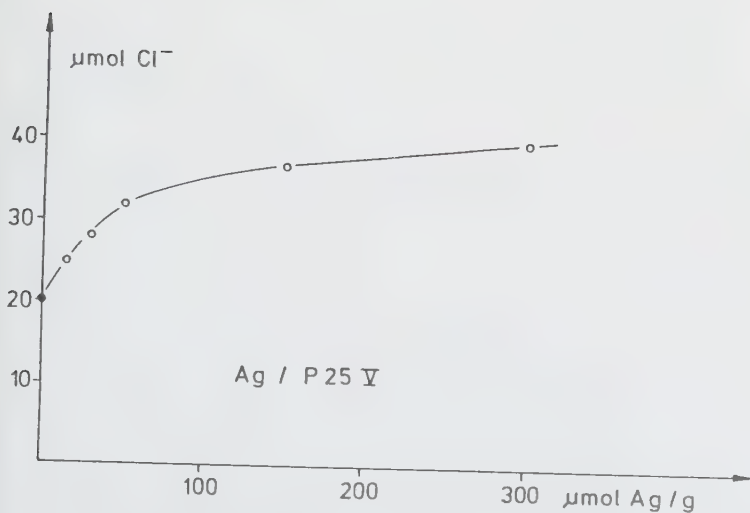


Abb. 4.53. Chloridbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen Chloressigsäure-Lösung als Funktion der Ag-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

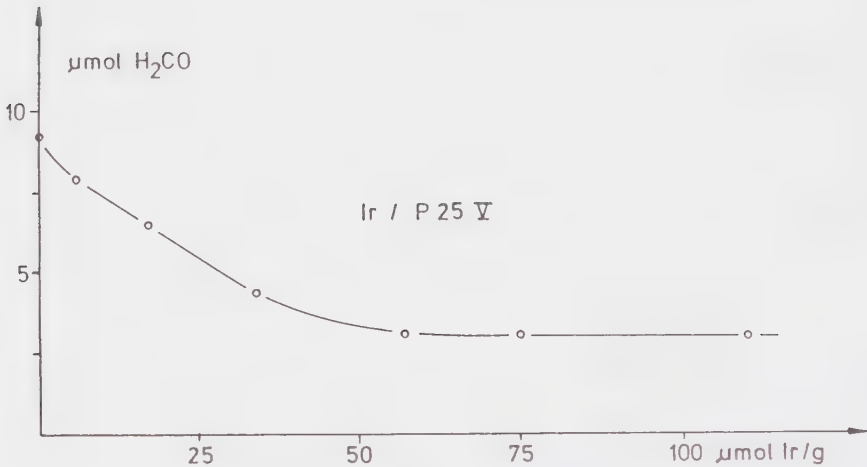


Abb. 4.54. Formaldehydbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen Chloressigsäure-Lösung als Funktion der Ir-Belegmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

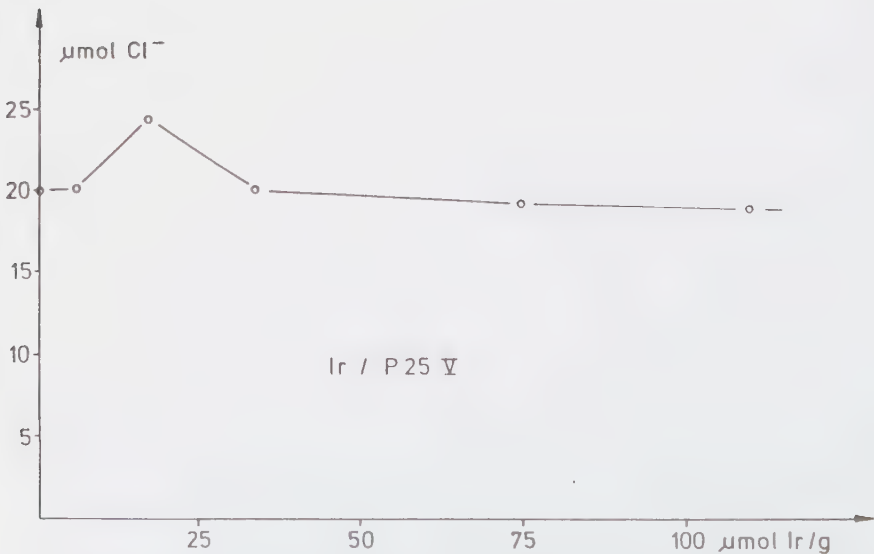


Abb. 4.55. Chloridbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen Chloressigsäure-Lösung als Funktion der Ir-Belegmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

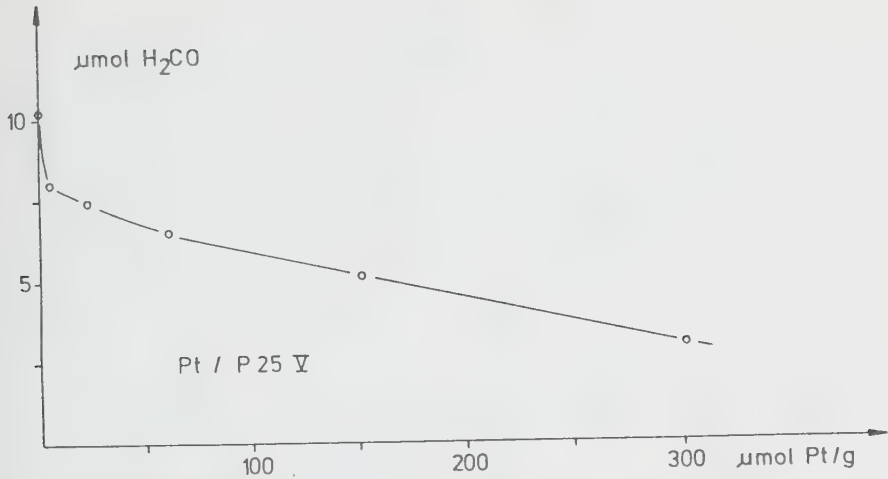


Abb. 4.56. Formaldehydbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen Chloressigsäure-Lösung als Funktion der Pt-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

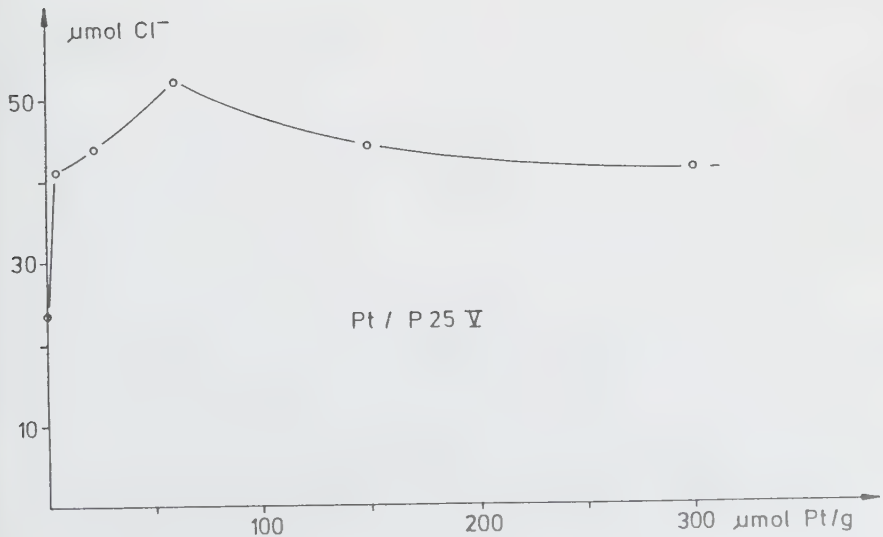


Abb. 4.57. Chloridbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen Chloressigsäure-Lösung als Funktion der Pt-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

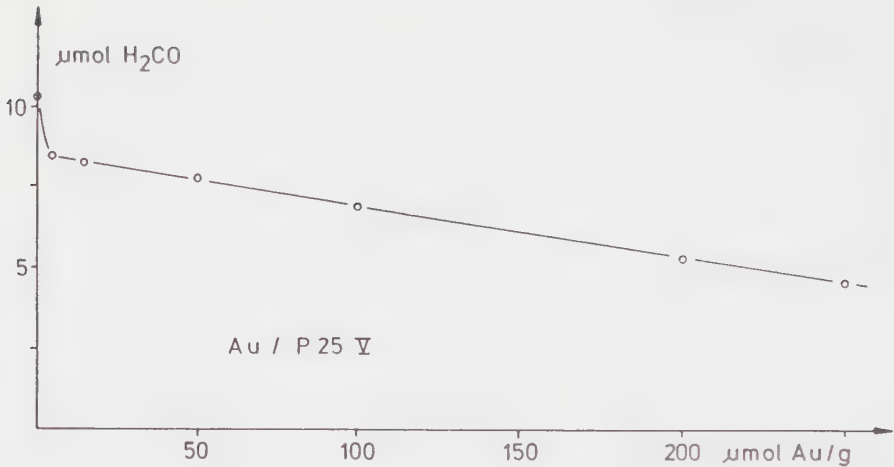


Abb. 4.58. Formaldehydbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen Chloressigsäure-Lösung als Funktion der Au-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

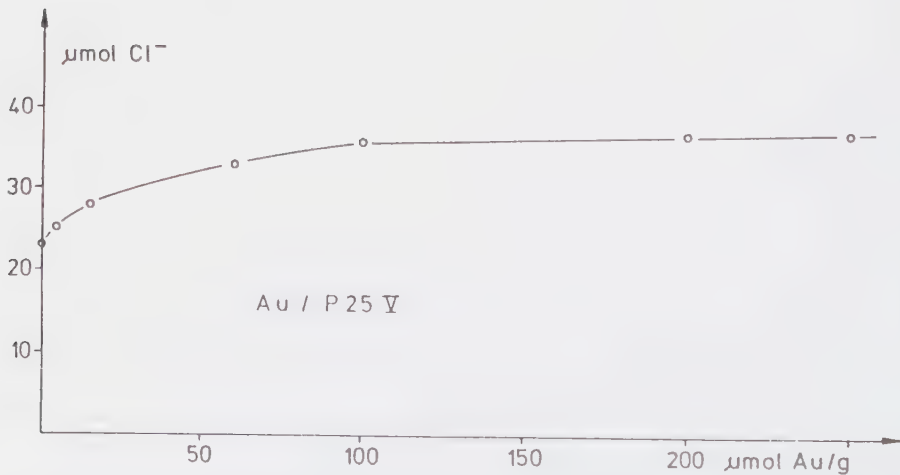


Abb. 4.59. Chloridbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen Chloressigsäure-Lösung als Funktion der Au-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

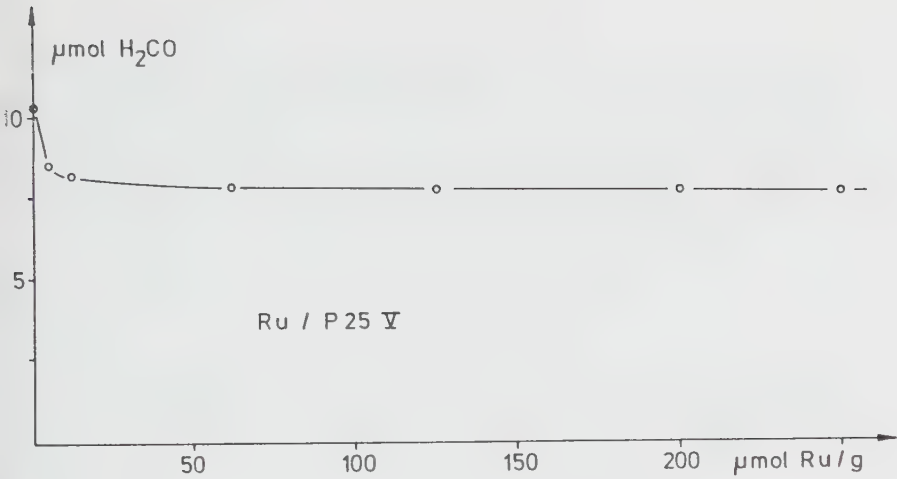


Abb. 4.60. Formaldehydbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen Chloressigsäure-Lösung als Funktion der Ru-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

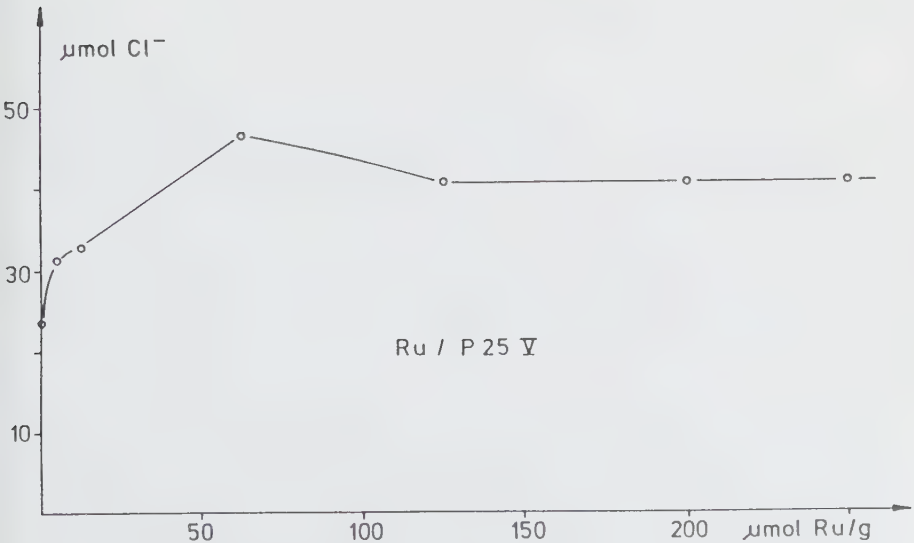


Abb. 4.61. Chloridbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen Chloressigsäure-Lösung als Funktion der Ru-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

Interessant ist ein Vergleich zwischen den Formaldehydmengen der Methanoloxydation und der Chloressigsäure - Spaltung der verschiedenen Edelmetallkatalysatoren.

Zur Erinnerung: bei der Methanoloxydation konnte eine Einteilung in drei Gruppen vorgenommen werden.

Pt	sehr aktiv
Ag, Au, Pd und Rh	ähnlich wie TiO_2 P 25 V
Ir und Ru	stark desaktivierend

Auch die Formaldehydproduktion aus Chloressigsäure läßt sich durch drei Gruppen charakterisieren.

Ag, Pd, Rh und Ru	ähnlich wie TiO_2 P 25 V
Au	desaktivierend
Ir und Pt	stark desaktivierend

Anders sieht die Einteilung bei der Chloridproduktion aus.

Pd und Pt	sehr aktiv
Ag, Au, Rh und Ru	aktiver als TiO_2 P 25 V
Ir	ähnlich wie TiO_2 P 25 V

Die Edelmetalle Silber, Palladium und Rhodium produzieren bei der MeOH - Oxidation sowie bei der Chloressigsäure - Spaltung ähnliche Formaldehydmengen wie TiO_2 . Iridium ist in beiden Fällen stark inaktiv, wogegen Platin, der aktivste Katalysator bei der Oxidation von Methanol, eine höchst desaktivierende Wirkung bei der Chloressigsäure - Spaltung besitzt. Die Übereinstimmung der M/ TiO_2 - Katalysatoren ist also relativ gering.

Korreliert man jedoch die Ergebnisse der Methanoloxydation und der Chloridproduktion miteinander, so fällt auf, daß beide Tabellen einander gleichen. Nur Palladium und Ruthenium befinden sich in der nächst höheren Gruppe.

Läßt sich aus diesen Beobachtungen eventuell ein Hinweis auf den Reaktionsmechanismus ziehen?

Nach dem Mechanismus von Dünnwald (131) und Amberg (135) werden aus einem Defektelektron ein Chlorid- und ein Formaldehydteilchen gebildet. Vergleicht man jedoch die Bildungsverhältnisse, so stellt man fest, daß erheblich mehr Chlorid als Formaldehyd entsteht.

Dies kann einerseits bedeuten, daß bei den mit Edelmetall belegten TiO_2 - Katalysatoren die Spaltung von Chloressigsäure zwar über Defektelektronen ablaufen kann, -je nach Metall und Belegungsmenge mehr oder weniger schwach- Chlorid aber hauptsächlich durch Elektronen des Leitungsbandes entsteht.

Andererseits weist die Gruppeneinteilung der Chloridproduktion und der Methanoloxidation, die unter Stickstoff eine reine Defektelektronen - Reaktion ist, eine große Übereinstimmung auf. Geht man davon aus, daß Chlorid noch auf anderen Wegen (z.B. Reaktion 5) gebildet werden kann, und Formaldehyd an M/TiO_2 - Katalysatoren erst gar nicht entsteht oder sofort weiterreagiert, wäre ein Mechanismus denkbar, der hauptsächlich durch Defektelektronen bestimmt wird.

Eine eindeutige Aussage wäre aufgrund der Vielzahl von Zersetzungsmöglichkeiten nur dann denkbar, wenn alle Reaktionsprodukte qualitativ und quantitativ erfaßt würden.

Tabelle 4.2.: $\text{H}_2\text{CO}/\text{Cl}^-$ -Verhältnisse nach der Belichtung von Chloressigsäure an M/TiO_2 - Katalysatoren

Belegungsmenge	Verhältnis	Belegungsmenge	Verhältnis
$\mu\text{mol M/g TiO}_2$	$\text{H}_2\text{CO} : \text{Cl}^-$	$\mu\text{mol M/g TiO}_2$	$\text{H}_2\text{CO} : \text{Cl}^-$
Silber		Palladium	
5	1:2,5	3,5	1:3,4
15	2,4	15	4,4
30	3,3	55	7,3
50	3,8	100	8,0
150	4,4	140	8,0
300	4,8	211	7,4
Rhodium		Iridium	
7,5	2,4	6	2,6
15	2,6	17	3,8
75	3,1	34	4,6
185	3,5	75	6,3
370	3,9	115	6,4
Platin		Gold	
4,5	5,1	5	3,0
22	5,9	15	3,4
60	8,0	60	5,2
150	8,6	200	6,9
300	13,6	250	8,2
Ruthenium		TiO_2 P 25 V	
Bestrahlungszeit h			
5	1:3,7	1	1:3,3
12,5	4,0	2	2,2
125	5,3	3	2,2
200	5,3	4	2,1
250	5,3	8	3,2
		10	3,7
		16	4,8
		24	5,6
		72	7,4

Unbelegtes TiO_2 zeigt bis vier Stunden Bestrahlungszeit ein konstantes Verhältnis von H_2CO zu Chlorid. Mit zunehmender Bestrahlungsdauer geht die Formaldehydbildung zurück und die Chloridproduktion steigt an (Abb. 4.62. und 4.63.). Diesen Befund könnte man damit erklären, daß sich ein Gleichgewichtspotential erst nach einigen Stunden einstellt, und erst dann Elektronen aus dem Leitungsband für die Spaltung von Chloressigsäure zur Verfügung stehen.

Abschließend noch ein Vergleich einiger TiO_2 - Proben, die ebenfalls 3 Stunden unter Stickstoff in wäßriger Chloressigsäurelösung bestrahlt wurden.

Tabelle 4.3.: TiO_2 - Proben und ClCH_2COOH UV - bestrahlt

Probe	H_2CO $\mu\text{mol}/25 \text{ ml}$	Chlorid	Verhältnis
P 25 V	10,5	20,0	2,2
P 25 $500^\circ\text{C}-\text{H}_2$	8,5	12,9	1,5
UEB Titanoxihydrat	8,4	8,5	1,0
Anatas Sol	14,3	35,1	2,5
Bayer Anatas	1,0	11,2	11,2
Bayer Rutil	0,0	1,1	
Bayer Ru-F	0,15	0,1	0,7
Rutil 6	0,0	1,5	
Rutil CL/D 391	0,3	3,2	10,3
P 25 V/ H_3PO_4^x	1,9	18,6	9,5
P 25 V/ H_3AsO_4^x	3,0	19,2	6,4
P 25 V/ POCl_3^x	3,2	37,7	11,6

^x Diese Proben besaßen jeweils eine Belegungsmenge von $250 \mu\text{mol}/\text{g} \text{ TiO}_2$.

Anatas Sol scheint der aktivste Katalysator zu sein.

Auffallend ist außer der schwachen Aktivität der Rutil - Proben, die geringe Chloridmenge bei UEB Titanox(hydrat, das gleichviel Chlorid wie Formaldehyd produziert, was auf einen Abbaumechanismus schließen läßt, der ausschließlich von Defektelektronen bestimmt wird.

Die mit Phosphor- oder Arsensäure belegten Proben zeichnen sich durch eine geringe Produktion an Formaldehyd aus. Die Chloridproduktion wird jedoch kaum beeinflußt. Die mit $\text{TiO}_2/\text{POCl}_3$ erzielten $37,7 \mu\text{mol}$ Chlorid könnten von noch anhaftendem HCl herrühren und damit zu hoch sein.

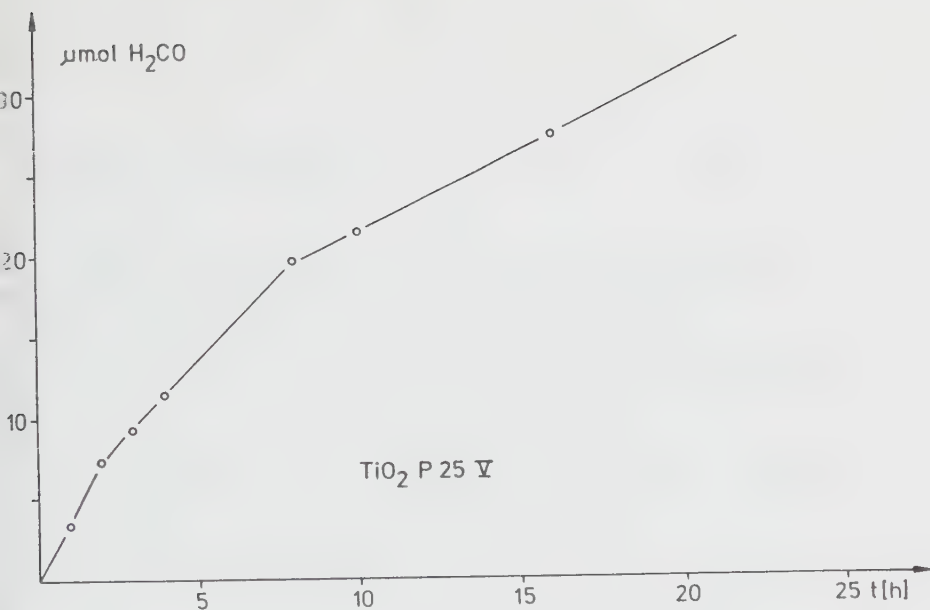


Abb. 4.62. Formaldehydbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen Chloressigsäure-Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

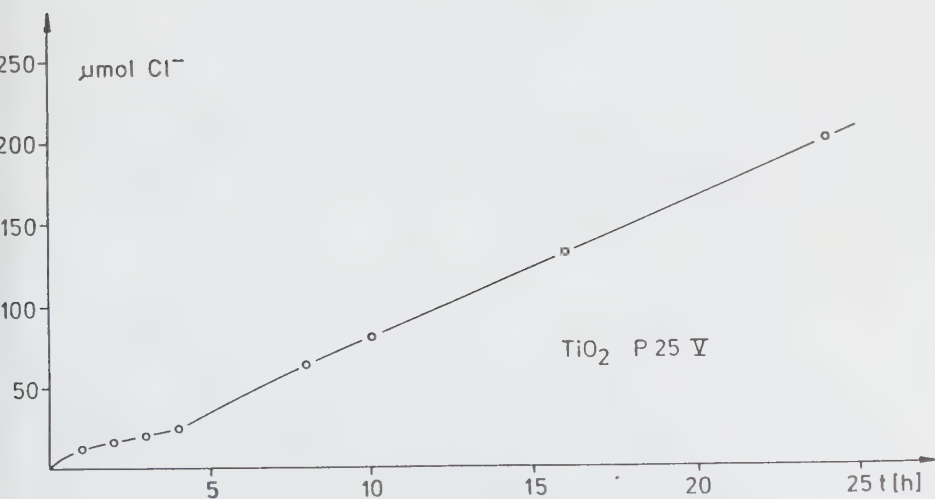


Abb. 4.63. Chloridbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen Chloressigsäure-Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

4.7.6.2.Photochemische Zersetzung von Chlorethanol

4.7.6.2.1.Experimentelles

Es sollte untersucht werden, ob auch aus anderen, der Chlor-essigsäure ähnlichen Substanzen Formaldehyd und Chlorid entsteht, wenn diese in Gegenwart von TiO_2 mit UV - Licht bestrahlt werden.

Außer mit P 25 V wurden die Untersuchungen mit rhodium-, platin- und palladiumbelegten TiO_2 - Katalysatoren durchgeführt.

Die Bestrahlungen erfolgten mit einer UV - Lampe. Der Abstand zwischen Bestrahlungsgefäß und Strahlungsquelle betrug 12,5 cm.

100 mg Katalysator wurden in 50 ml 0,1 n wäßriger Chlorethanolllösung unter Stickstoff suspendiert.

Die Bestrahlungsdauer betrug drei Stunden.

Anschließend wurden die Suspensionen zentrifugiert und quantitativ auf Chlorid und Formaldehyd untersucht.

Wie bei den Versuchen mit Chloressigsäure wurden auch hier die bei Bestrahlung ohne Katalysator erhaltenen Werte ($47 \mu\text{mol Cl}^-$ und $0,3 \mu\text{mol H}_2\text{CO}$) von den gemessenen Endkonzentrationen subtrahiert.

4.7.6.2.2. Ergebnisse

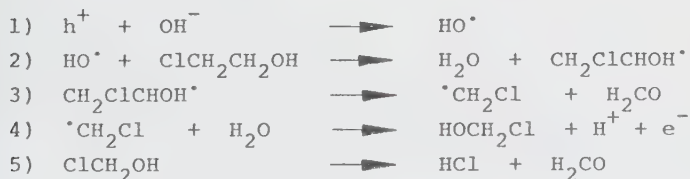
Mit Rhodium belegte Proben zeigen ein scharfes Maximum (7,7 $\mu\text{mol/g}$) bei der Bildung von Formaldehyd. Die Chloridproduktion erreicht ab 15 $\mu\text{mol Rh/g}$ ein Plateau.

Ein scharfer Anstieg bei kleinen Belegungsmengen und ein Rückgang auf das Niveau von P 25 V mit zunehmendem Metallgehalt kennzeichnet Pd/TiO₂ - Katalysatoren.

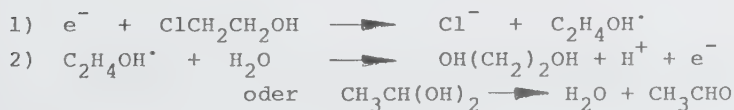
Ähnlich wie Rhodium, zeigt Platin ein Maximum in der H₂CO - Kurve und ein Plateau bei der Chloridbildung.

Die H₂CO - Produktion durch P 25 V weist ab 8 Stunden Bestrahlungszeit einen leichten Aktivitätsrückgang auf, der, nur erheblich schwächer, auch in der Chloridkurve zu beobachten ist. Das Verhältnis von Chlorid zu Formaldehyd ist über die gesamte Bestrahlungsdauer nahezu konstant und beträgt 3,0-3,5 (Abb. 4.64.-4.71.).

Ein Reaktionsmechanismus wäre sowohl über Defektelektronen denkbar:



wie auch über Leitungselektronen:



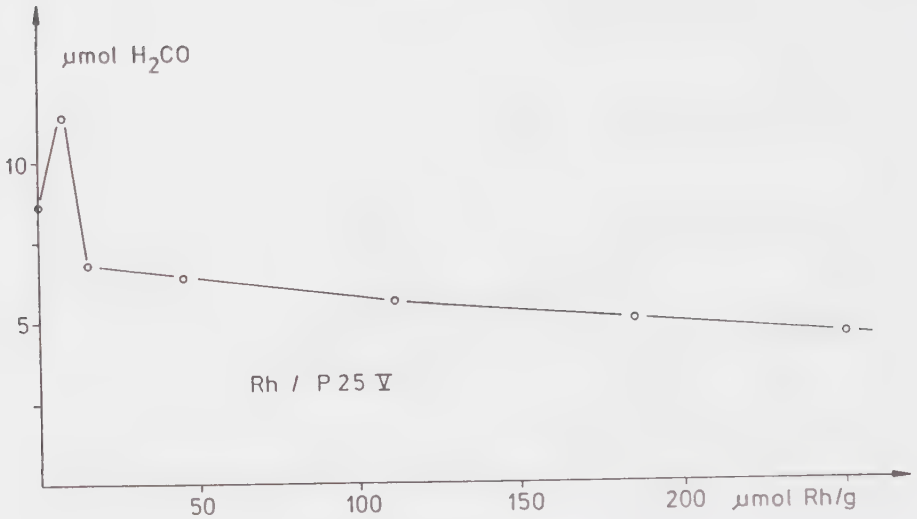


Abb. 4.64. Formaldehydbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen Chlorethanol-Lösung als Funktion der Rh-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

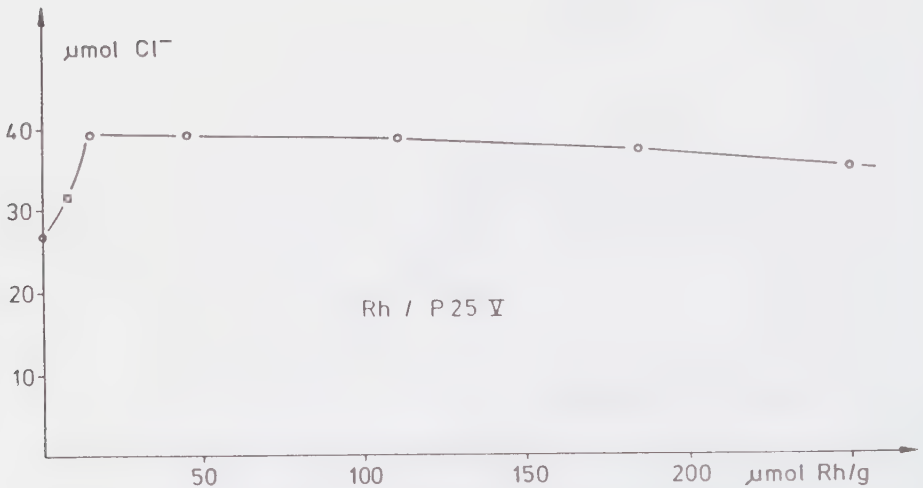


Abb. 4.65. Chloridbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen Chlorethanol-Lösung als Funktion der Rh-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

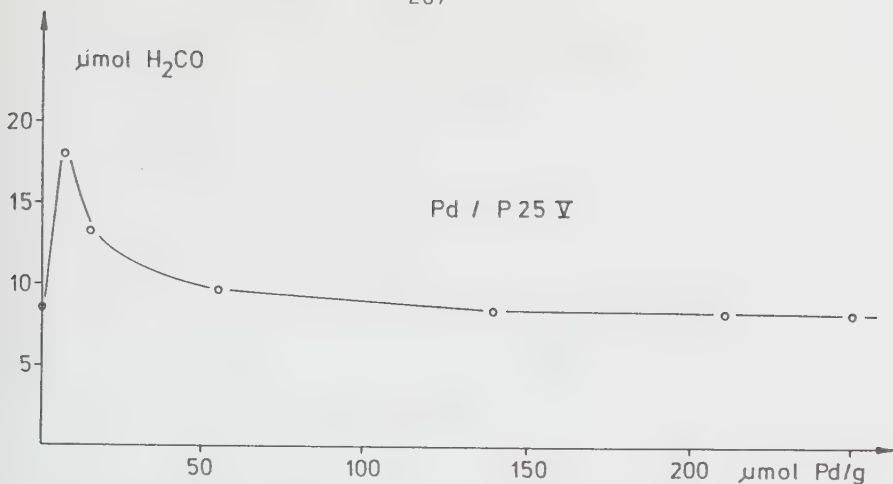


Abb. 4.66. Formaldehydbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen Chlorethanol-Lösung als Funktion der Pd-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

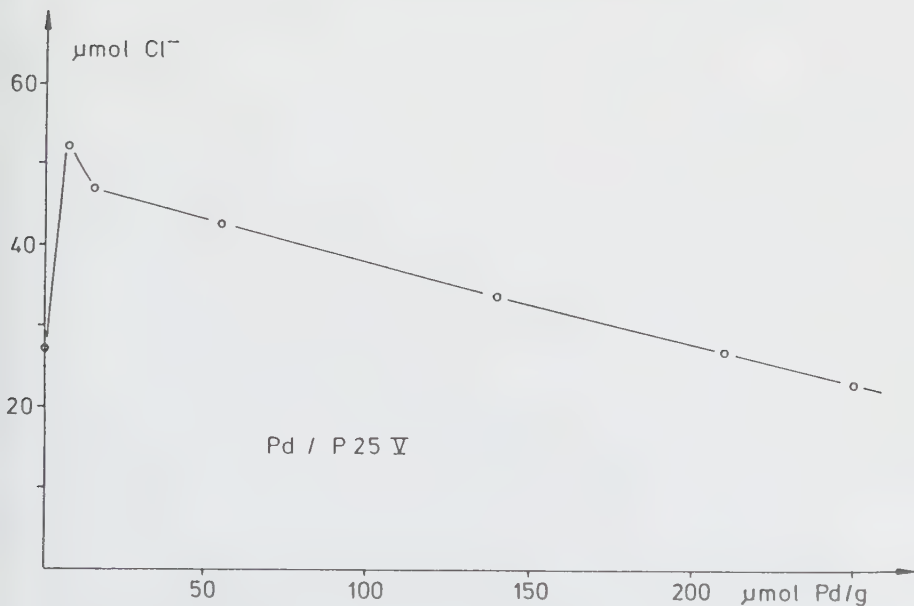


Abb. 4.67. Chloridbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen Chlorethanol-Lösung als Funktion der Pd-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

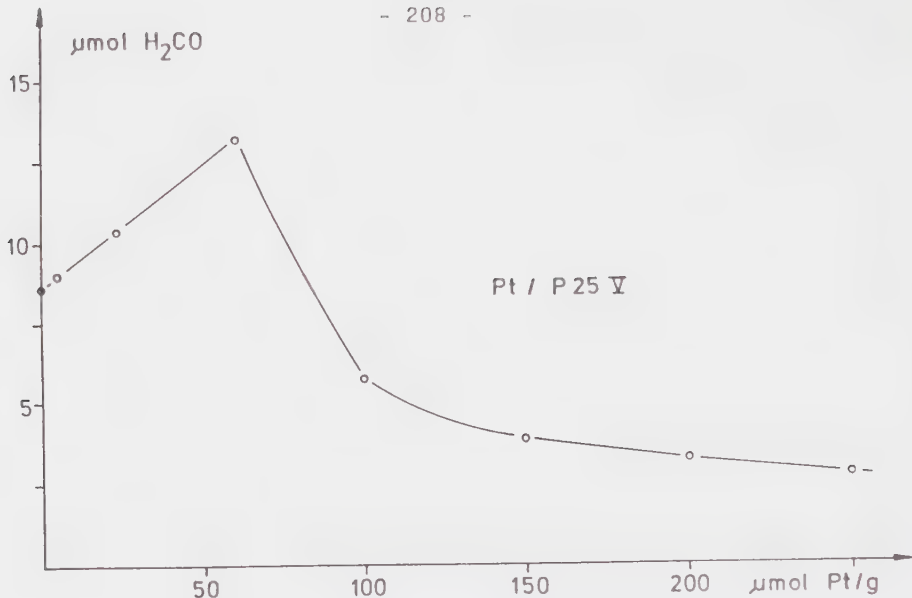


Abb. 4.68. Formaldehydbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen Chlorethanol-Lösung als Funktion der Pt-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

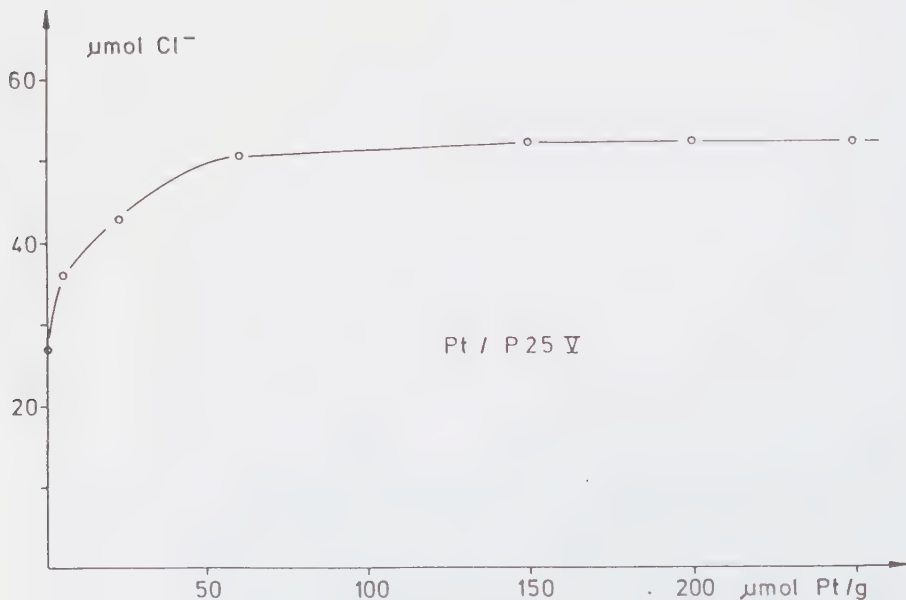


Abb. 4.69. Chloridbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen Chlorethanol-Lösung als Funktion der Pt-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

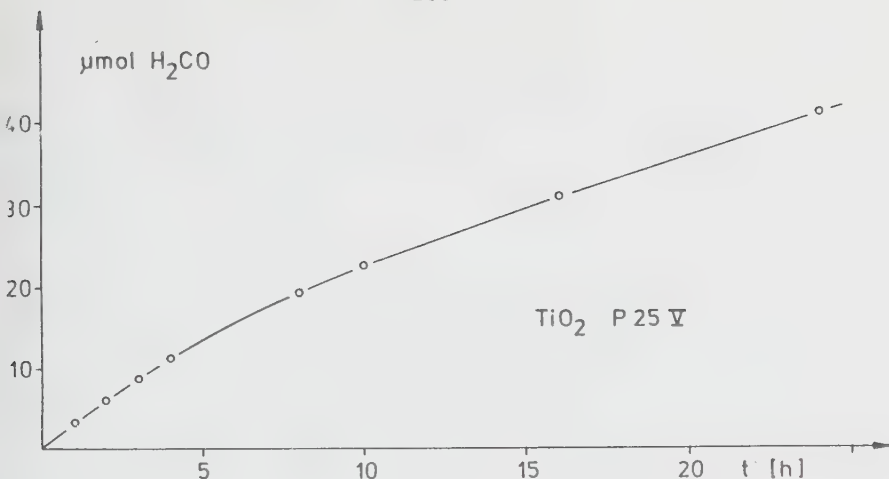


Abb. 4.70. Formaldehydbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen Chlorethanol-Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

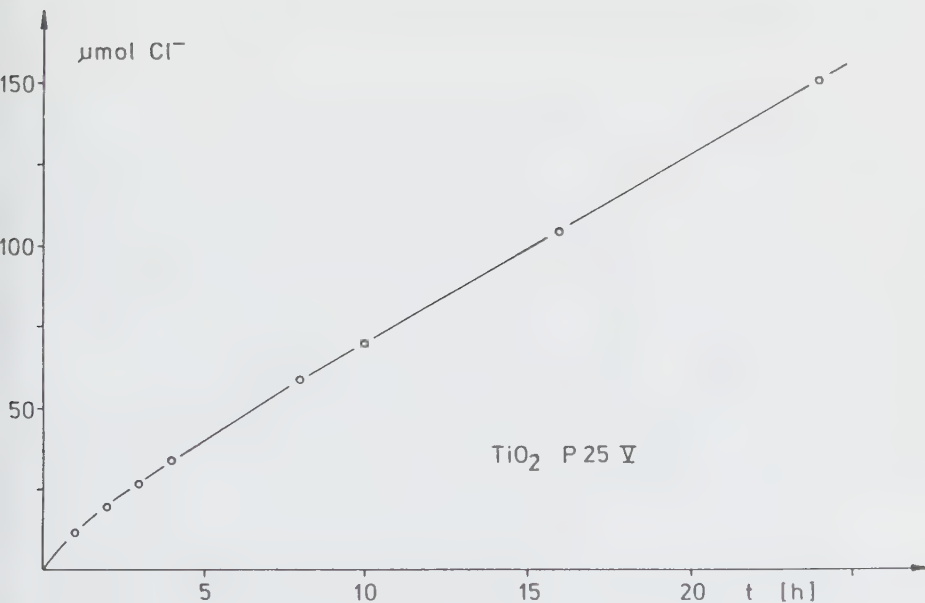


Abb. 4.71. Chloridbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen Chlorethanol-Lösung als Funktion der Bestrahlungszeit.

4.7.6.3. Photochemische Zersetzung von 2-Chlor-Propionsäure

4.7.6.3.1. Experimentelles

Als Bestrahlungsgefäße dienten wiederum 100 ml-Rundkolben, in die 100 mg Katalysator und 50 ml 0,1 n wäßrige 2-Chlor-Propionsäure unter Stickstoff suspendiert wurden.

Die Bestrahlungsdauer betrug drei Stunden.

Die Aufarbeitung erfolgte wie in den letzten Kapiteln beschrieben. Formaldehyd und Chlorid wurden quantitativ bestimmt. Blindwerte: 16 $\mu\text{mol Cl}^-$ und 0,1 $\mu\text{mol H}_2\text{CO}$.

4.7.6.3.2. Ergebnisse

Ein Absinken der H_2CO - Produktion und ein Maximum in der Chloridkurve kennzeichnen Rh/TiO_2 - Katalysatoren.

Charakteristisch für mit Palladium belegtes TiO_2 sind Maxima bei 7,5 $\mu\text{mol/g}$ mit anschließendem Aktivitätsrückgang.

Ein Plateau in der Chloridkurve und ein kleines Maximum bei der Produktion von Formaldehyd werden bei mit Platin belegten TiO_2 - Proben beobachtet.

Sowohl die Chlorid- wie auch die Formaldehydbildung nimmt bei TiO_2 P 25 V nahezu linear mit der Bestrahlungsdauer zu.

Die Formaldehydmengen sind außergewöhnlich niedrig, wogegen sich die Chloridmengen in ähnlichen Größenverhältnissen bewegen wie bisher (Abb. 4.72.-4.79.).

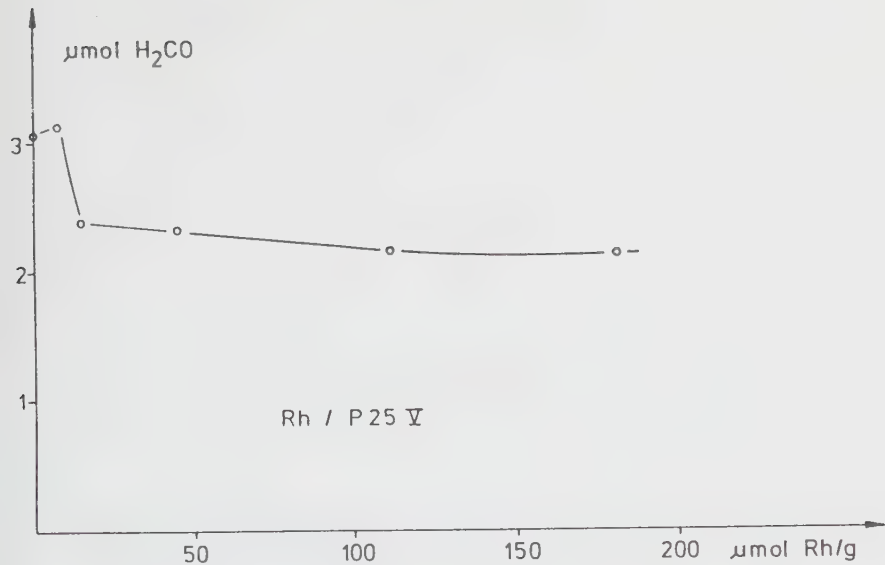


Abb. 4.72. Formaldehydbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wässrigen 2-Cl-Propionsäure als Funktion der Rh-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

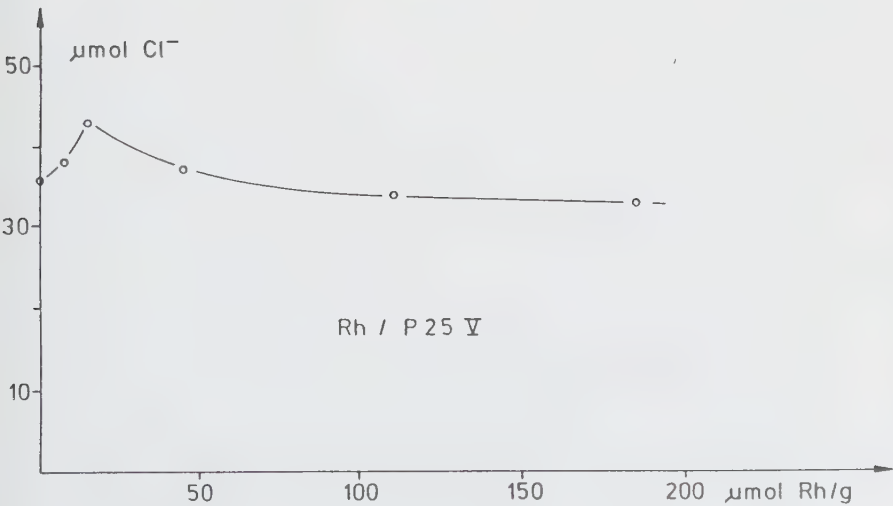


Abb. 4.73. Chloridbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wässrigen 2-Cl-Propionsäure als Funktion der Rh-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

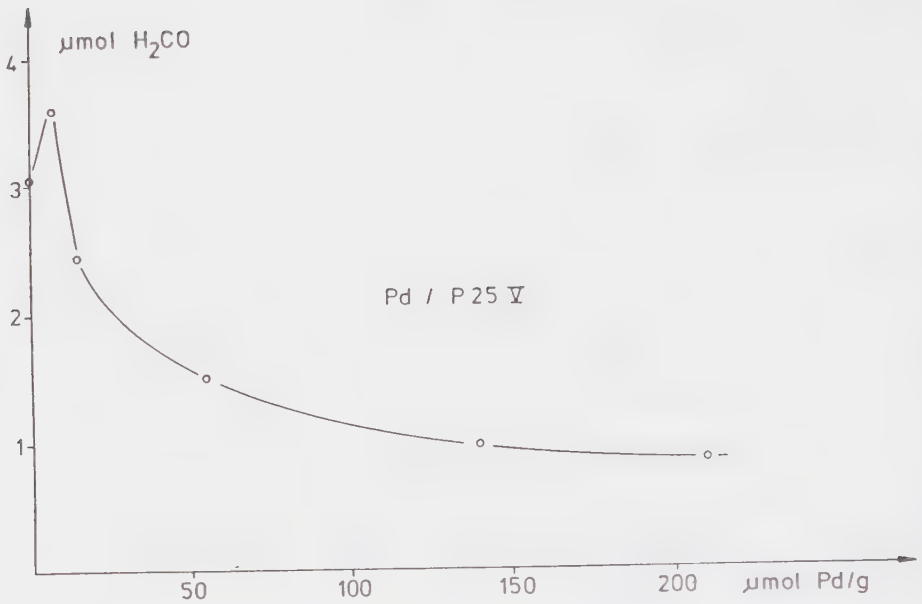


Abb. 4.74. Formaldehydbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen 2-Cl-Propionsäure als Funktion der Pd-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

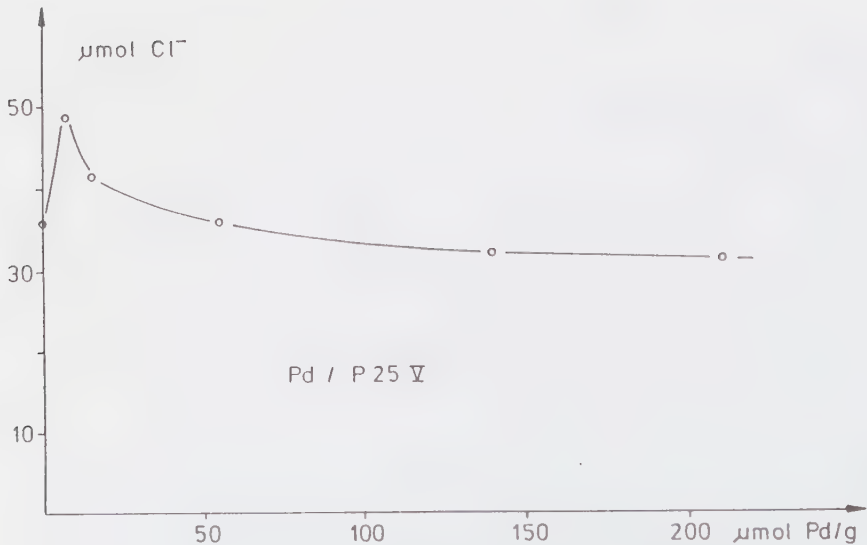


Abb. 4.75. Chloridbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen 2-Cl-Propionsäure als Funktion der Pd-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

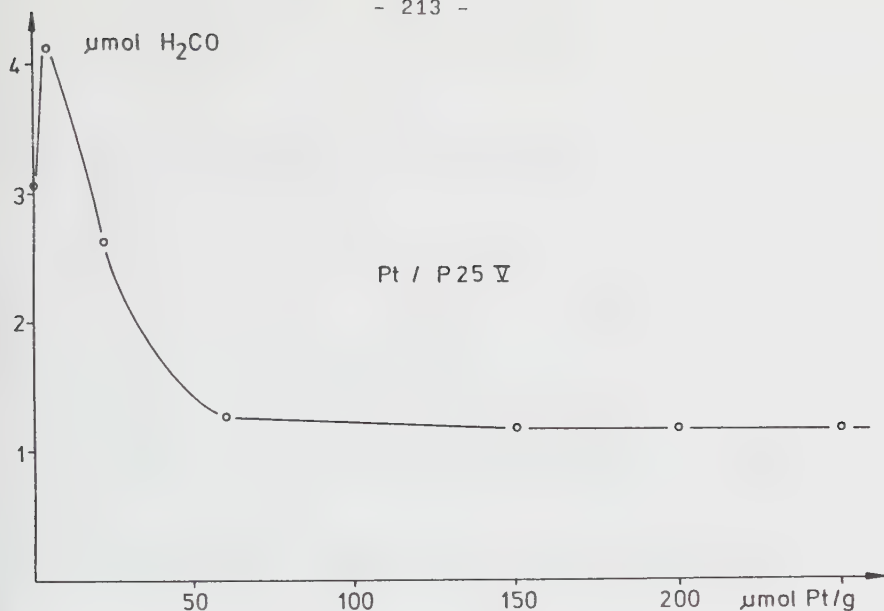


Abb. 4.76. Formaldehydbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen 2-Cl-Propionsäure als Funktion der Pt-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

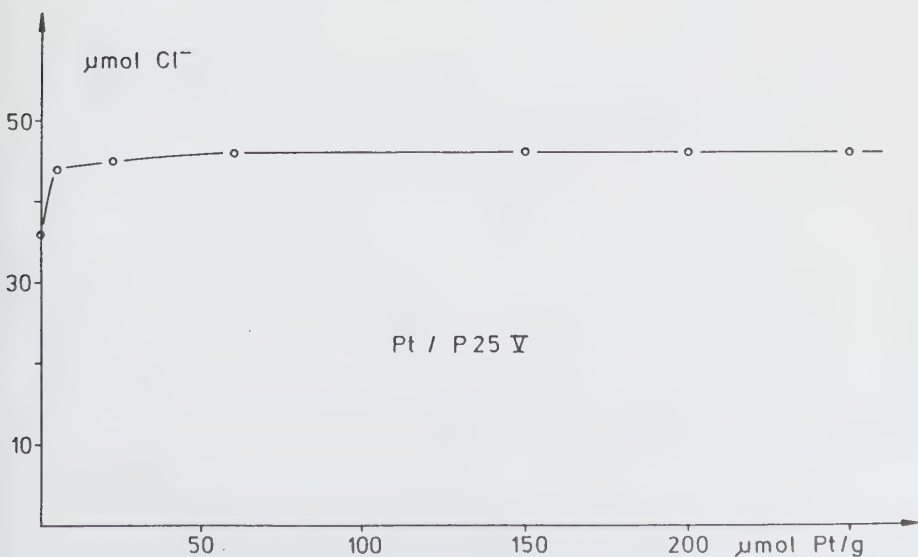


Abb. 4.77. Chloridbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen 2-Cl-Propionsäure als Funktion der Pt-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

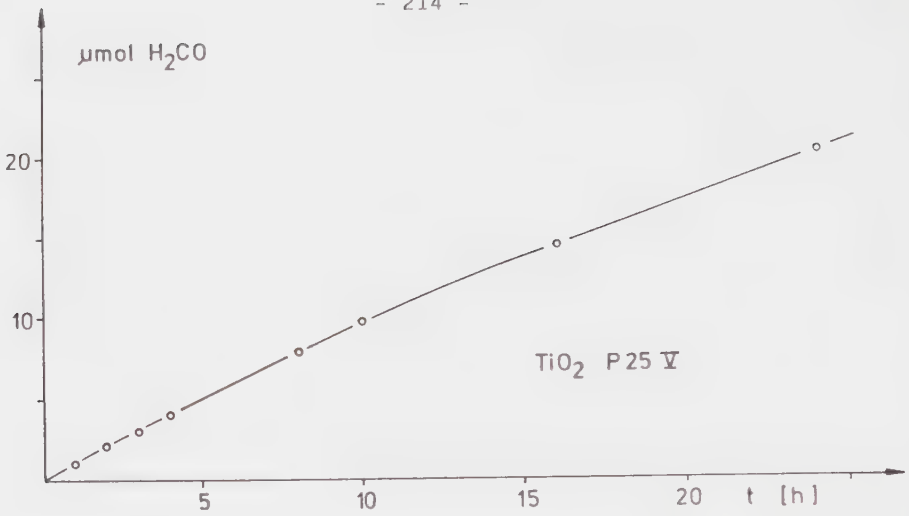


Abb. 4.78. Formaldehydbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen 2-Cl-Propionsäure als Funktion der Bestrahlungszeit.

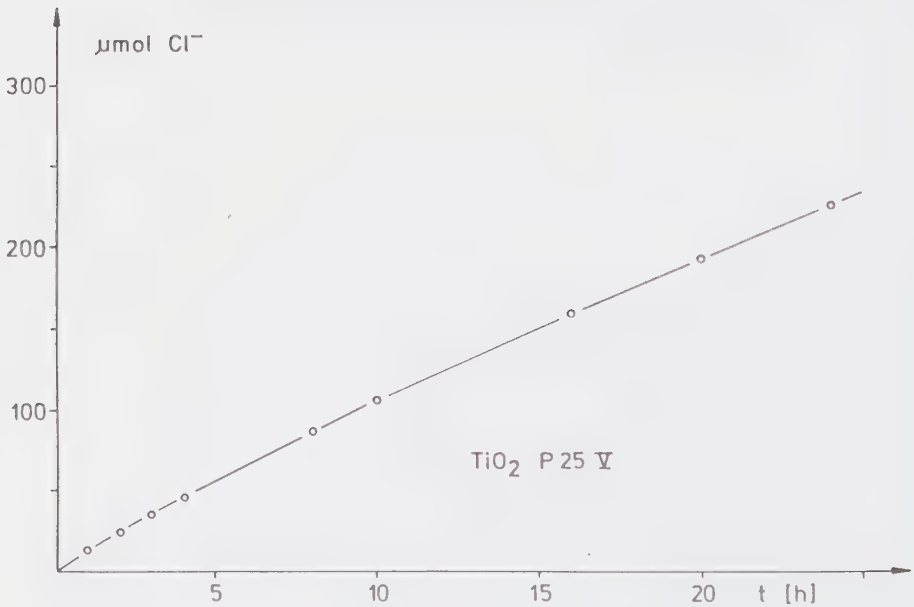


Abb. 4.79. Chloridbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen 2-Cl-Propionsäure als Funktion der Bestrahlungszeit.

4.7.6.4.Photochemische Zersetzung von 3-Chlor-Propionsäure

4.7.6.4.1.Experimentelles

Die Durchführung der Versuche erfolgte wie in den letzten Kapiteln bereits beschrieben.

Verwendet wurde eine 0,1 n wäßrige 3-Chlor-Propionsäure. Alle Bestrahlungen erfolgten wiederum unter Stickstoff.

4.7.6.4.2.Ergebnisse

Mit Rhodium und Palladium belegtes TiO_2 weist kleine Aktivitätsmaxima auf. Mit zunehmender Metallbelegung wird wieder die Aktivität von TiO_2 P 25 V erreicht.

Die Chloridmenge erreicht bei 60 $\mu\text{mol Pt/g}$ ein Plateau. In Bezug auf die Bildung von Formaldehyd zeigt sich Platin weniger aktiv als P 25 V.

Wie bei 2-Chlor-Propionsäure besteht Linearität zwischen Bestrahlungsdauer und Chlorid- bzw. Formaldehydbildung bei Verwendung von TiO_2 als Photokatalysator (Abb. 4.80.-4.87.).

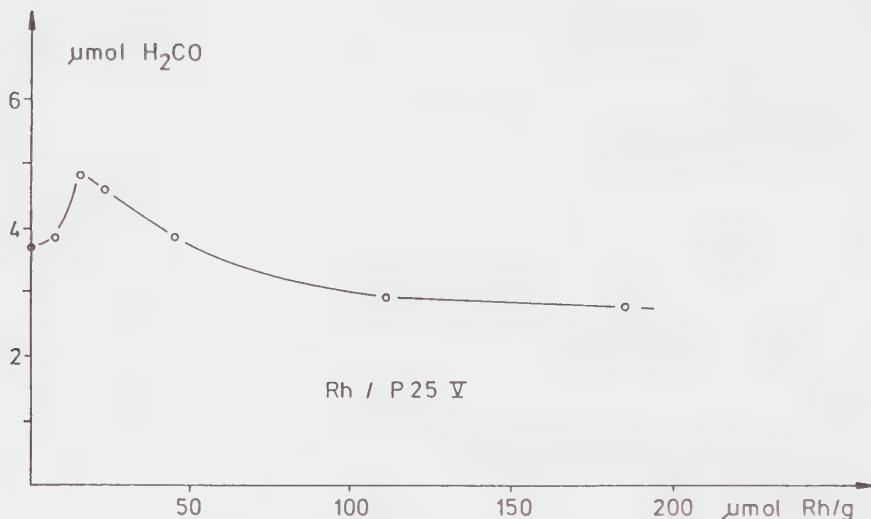


Abb. 4.80. Formaldehydbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen 3-Cl-Propionsäure als Funktion der Rh-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

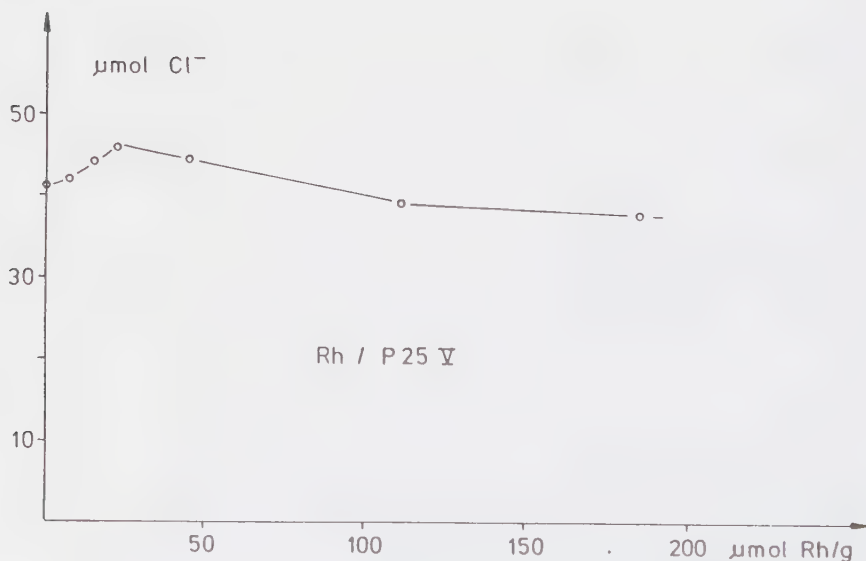


Abb. 4.81. Chloridbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen 3-Cl-Propionsäure als Funktion der Rh-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

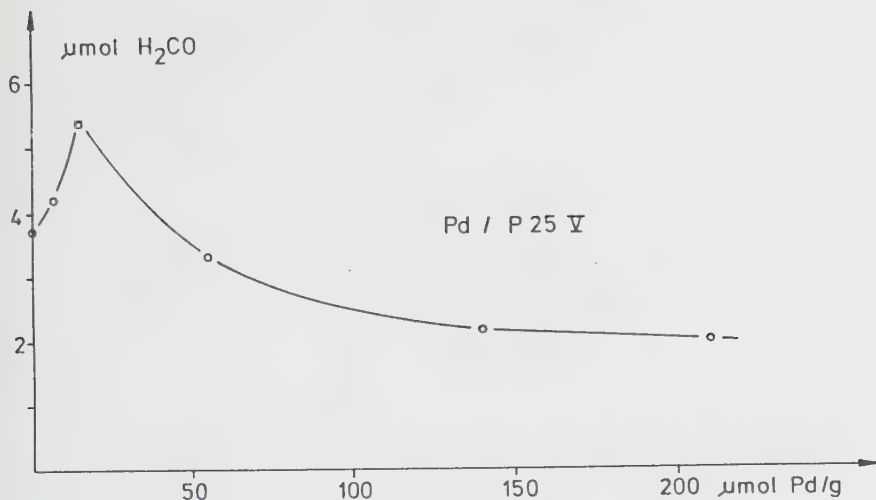


Abb. 4.82. Formaldehydbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen 3-Cl-Propionsäure als Funktion der Pd-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

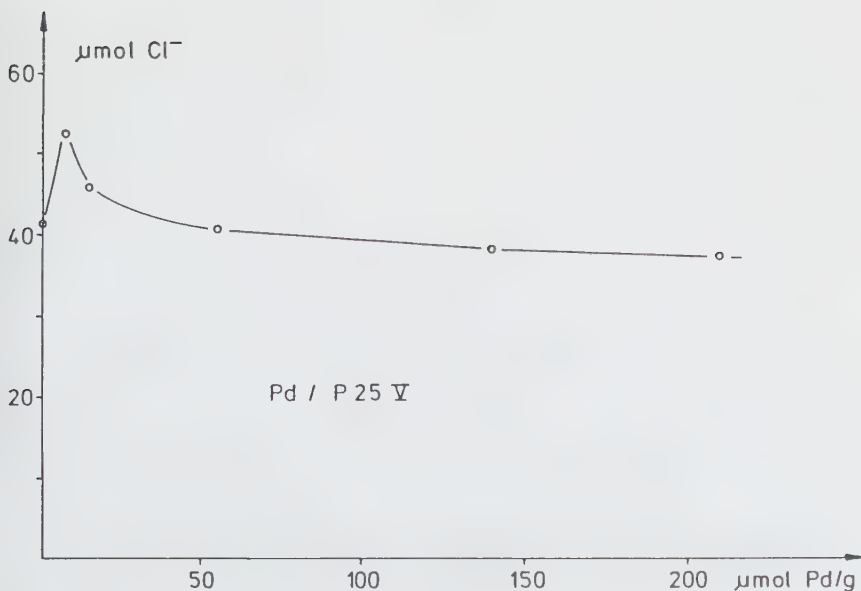


Abb. 4.83. Chloridbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen 3-Cl-Propionsäure als Funktion der Pd-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

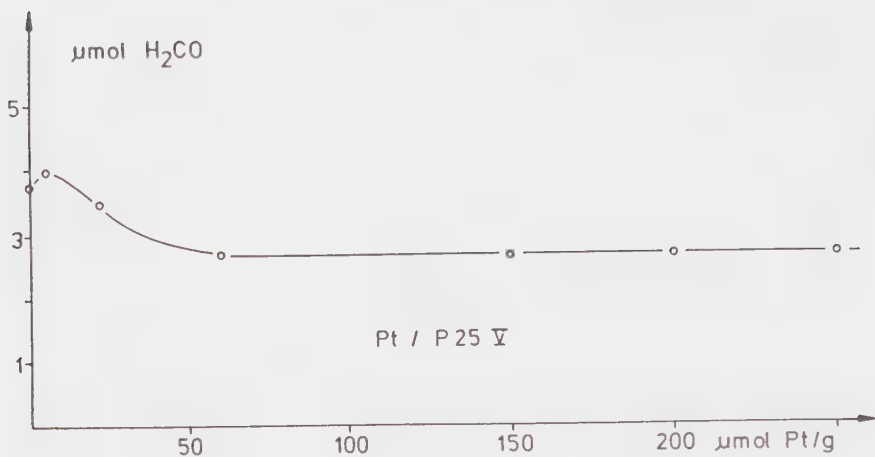


Abb. 4.84. Formaldehydbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen 3-Cl-Propionsäure als Funktion der Pt-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

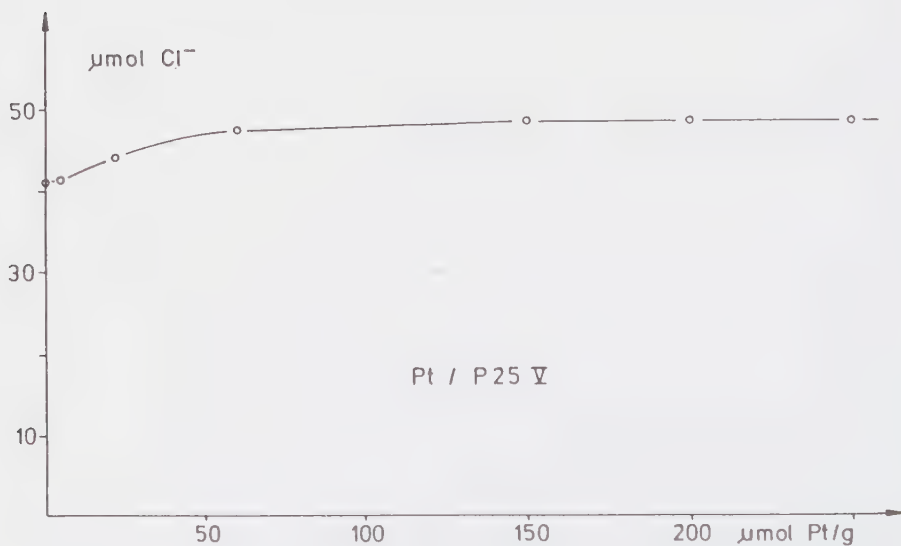


Abb. 4.85. Chloridbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen 3-Cl-Propionsäure als Funktion der Pt-Belegungsmenge. Die Bestrahlungszeit betrug 3 Stunden.

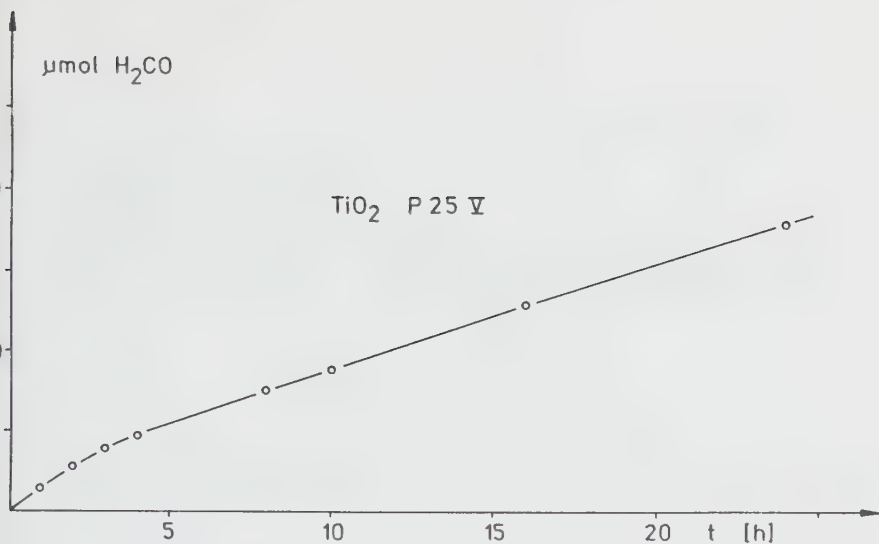


Abb. 4.86. Formaldehydbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen 3-Cl-Propionsäure als Funktion der Bestrahlungszeit.

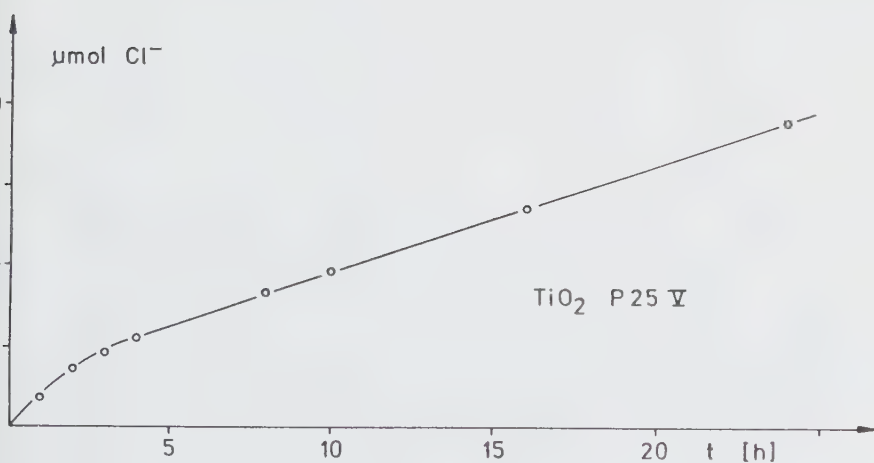


Abb. 4.87. Chloridbildung bei der photochemischen Zersetzung einer 0,1 n wäßrigen 3-Cl-Propionsäure als Funktion der Bestrahlungszeit.

4.7.7. Zusammenfassung und Diskussion

Die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd an Titandioxid läuft unter Stickstoff nur über Defektelektronen ab. Die bei der Methanoloxidation verwendeten M/TiO_2 - Katalysatoren konnten in drei Gruppen eingeteilt werden.

Pt	sehr aktiv
Ag, Au, Pd und Rh	ähnlich aktiv wie P 25 V
Ir und Ru	stark desaktivierend.

Die nahezu gleiche Einteilung erhält man bei der Chlorid- abspaltung aus Monochloressigsäure. Diese Gemeinsamkeit ist jedoch kein Beweis dafür, daß auch die Chloridabspaltung nur mit Defektelektronen ablaufen kann.

Obwohl B. Amberg (135) eine erhebliche Verstärkung des anodischen Photostroms mit Chloressigsäure feststellen konnte, scheint ein Reaktionsmechanismus nur mit Defektelektronen aus folgenden Gründen unwahrscheinlich.

Das Verhältnis von Chlorid zu Formaldehyd sollte nach dem Defektelektronenmechanismus eins sein. Tatsächlich ist es sowohl bei P 25 V wie auch bei allen M/TiO_2 - Katalysatoren erheblich größer.

TiO_2 P 25 V zeigt bis zu einer Bestrahlungszeit von 4 Stunden ein konstantes $\text{H}_2\text{CO}/\text{Cl}^-$ -Verhältnis von 2,2. Ab diesem Zeitpunkt geht die H_2CO - Produktion mit zunehmender Bestrahlungsdauer zurück, während die Chloridbildung ansteigt. Diese Beobachtung läßt sich damit erklären, daß erst ab diesem Zeitpunkt genügend Leitungselektronen für die Spaltung von Chloressigsäure zur Verfügung stehen.

Beim Kontakt zwischen Edelmetallen und Titandioxid gleichen sich die Fermi - Niveaus des Halbleiters und des Metalls an; es fließen Elektronen vom Metall zum TiO_2 . Aufgrund der Änderung der Fermi - Niveaus scheint bei M/TiO_2 - Katalysatoren

die Spaltung von Chloressigsäure vorwiegend über Leitungselektronen abzulaufen. Die hohen $\text{H}_2\text{CO}/\text{Cl}^-$ - Verhältnisse untermauern diese Behauptung.

Einen Mechanismus für die photochemische Zersetzung von Chlorethanol, 2- und 3-Cl-Propionsäure aufzustellen, wäre rein spekulativ. Bemerkenswert erscheinen die hohen Chloridwerte und die Bildung von geringen Mengen Formaldehyd aus 2- und 3-Cl-Propionsäure.

Für alle Reaktionen mit M/TiO_2 - Katalysatoren gilt, daß durch das Edelmetall eine effektivere Elektron - Loch - Trennung zustande kommt, die zu einer höheren Produktausbeute führen kann.

Insbesondere bei kleinen Belegungsmengen scheinen die Wechselwirkungen zwischen Metall und TiO_2 am größten zu sein, da bei diesen Belegungen Aktivitätsmaxima zu beobachten sind. Mit wachsendem Metallgehalt werden nur die Metallteilchen größer, die Wechselwirkung zwischen TiO_2 und Metall dagegen schwächer. Dieser Effekt ist anschaulich mit einem Aktivitätsrückgang bei der betreffenden Reaktion verbunden.

Zusammenfassend können folgende Aussagen über M/TiO_2 - Katalysatoren getroffen werden:

- 1) Es gibt kein Edelmetall, das bei allen untersuchten Reaktionen mit zunehmender Belegungsmenge auch steigende Aktivität zeigt.
- 2) Meistens fällt die Aktivität nach einem kleinen Maximum mit wachsender Belegung auf ihren ursprünglichen Wert, also den von unbelegtem TiO_2 P 25 V zurück.
- 3) Manche Edelmetalle zeigen starke desaktivierende Wirkung, z.B. Iridium
- 4) Das bemerkenswerteste Ergebnis ist, daß Aktivitätsmaxima im allgemeinen bei kleinen Belegungsmengen auftreten.

5. Aktivitätsvergleich zwischen photochemisch und mit durch H_2 - Reduktion hergestellten M/TiO_2 - Proben

5.1. Wechselwirkung zwischen Edelmetall und Trägermaterial (TiO_2)

Redoxreaktionen, die durch Festkörper katalytisch beeinflusst werden können, lassen sich in Donator- und Akzeptorreaktionen unterteilen (137).

Bei Donatorreaktionen wird im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Elektron vom reagierenden Substrat auf den Katalysator übertragen. Donatorreaktionen werden am besten durch elektronenarme Metalle und p-leitende Halbleiter katalysiert. Als Reaktion werden Hydrierungen und Dehydrierungen untersucht, an denen Reduktionsmittel wie Wasserstoff und Kohlenmonoxid als angreifende Reagentien beteiligt sind.

Akzeptorreaktionen werden vorwiegend an elektronenreichen Metallen und n-Halbleitern beobachtet. Der Elektronenübergang erfolgt hier vom Katalysator auf das Substrat. Als Oxidationsmittel dienen hauptsächlich Sauerstoff und Wasserstoffperoxid.

Grundsätzlich unterscheidet man zwei Arten der Wechselwirkung zwischen Metall und Trägermaterial: die "strukturelle und synergetische Verstärkung".

Unter "struktureller Verstärkung" versteht man das Aufbringen des Metalls auf einen großflächigen Träger, so daß der Katalysator ebenfalls eine große Oberfläche erhält.

Wichtig für den Experimentator ist die Stabilität der Probenoberfläche in katalytischen Reaktionen. Ändert sich z.B. die

Verteilung des Metalls durch Temperaturänderung oder chemische Reaktion, so kann sich dies in einer abnehmenden Aktivität äußern.

"Synergetische Verstärkung" bezeichnet die elektronische Wechselwirkung zwischen Metall und Träger, die in neuen katalytischen Eigenschaften zum Ausdruck kommt.

Das System M/TiO_2 läßt sich vorwiegend durch elektronische Wechselwirkungen charakterisieren.

Durch Kontakt zwischen Edelmetall und TiO_2 erfolgt an den Berührungsstellen ein Angleich der Fermi - Niveaus. Als Folge kommt es zu einem Ladungsausgleich, d.h. es fließen Elektronen vom Edelmetall zum TiO_2 , bis sich ein Gleichgewicht ausgebildet hat (72, 137, 140, 267). Gleichzeitig tritt in der näheren Umgebung des Metalls am TiO_2 eine Bandverbiegung nach unten auf.

Nach Schwab (137) ist die Aktivierungsenergie einer von einem Halbleiter katalysierten Reaktion nicht einfach von der Lage des Fermi - Niveaus, sondern vom Abstand dieses Niveaus von den Bandkanten abhängig.

Für Akzeptorreaktionen ist sie proportional dem Abstand von der Oberkante des Valenzbandes, für Donatorreaktionen von der Unterkante des Leitungsbandes (137, 138).

In unserem Falle nähert sich das Leitungsband in einer dünnen Randschicht dem Fermi - Niveau, was günstig für Akzeptorreaktionen und ungünstig für Donatorreaktionen ist (139). Soviel zur allgemeinen Charakterisierung von Edelmetall/ TiO_2 - Katalysatoren.

In jüngster Vergangenheit wurde die Bezeichnung "strong - metal - support - interaction" (SMSI) für Metall - Trägerwechselwirkungen zwischen Edelmetallen und TiO_2 geprägt, die nach Reduktion der Probe bei $- 500^{\circ}C$ im H_2 - Strom auftraten.

Zum erstenmal erschien der Begriff 1978 in der Literatur. Tauster et al. (20, 22) beobachteten, daß nach Reduktion von Edelmetallen auf TiO_2 mit Wasserstoff bei 500°C die Fähigkeit der Metalle H_2 oder CO zu chemisorbieren stark geschwächt war, in manchen Fällen sogar bis auf Null zurück ging.

Die bei 200°C reduzierten M/TiO_2 - Proben zeigten dagegen normale CO - und H_2 - Adsorption.

1981 stellte die Exxon - Gruppe um Tauster (21) einige grundlegende Charakteristika für den SMSI - Zustand auf.

1) Der SMSI - Zustand wird nur bei Reduktionstemperaturen größer gleich 500°C erreicht.

2) Die auf diese Weise hergestellten M/TiO_2 - Katalysatoren zeigen kaum noch H_2 - und CO - Adsorption.

3) Nur bei Edelmetallen der Gruppe VIII B kann dieser Effekt beobachtet werden.

4) Als Trägermaterialien kommen nur reduzierbare Übergangsmetalloxide in Betracht. So lassen sich TiO_2 , Nb_2O_5 und V_2O_3 nicht aber ZrO_2 und HfO_2 bei 500°C reduzieren. Außerdem müssen noch reduzierte Spezies wie Ti^{3+} oder Nb^{4+} existieren (22, 34).

5) Zur Beurteilung des SMSI - Zustandes wurden als katalytische Reaktionen vorwiegend die CO/H_2 - Reaktion (Fischer-Tropsch), Hydrogenolyse-, Hydrierungs- und Isomerisierungsreaktionen untersucht.

Durch SMSI - Katalysatoren erfolgt bei der Fischer - Tropsch - Reaktion eine Steigerung der Aktivität- und eine Selektivitätszunahme in Bezug auf höhermolekulare Kohlenwasserstoffe (23, 28, 30, 32, 34, 36, 40 - 43, 45).

Der starke Aktivitätsabfall der SMSI - Katalysatoren bei Hydrogenolyse- und Hydrierungsreaktionen wird dadurch erklärt, daß es sich hier um "struktur-empfindliche Prozesse" handelt (29, 33, 35, 44, 45).

6) Das Zustandekommen des SMSI - Zustandes ist reversibel. Reduktion von Platin auf TiO_2 bei 500°C bewirkt SMSI. Behan-

delt man den Katalysator anschließend mit Sauerstoff bei 600°C oder Wasserdampf bei 250°C , so wird der SMSI - Zustand zerstört, und die Probe besitzt wieder "normale" H_2 - und CO - Chemisorptionseigenschaften. Erneute Reduktion bei 500°C erzeugt wieder SMSI - Merkmale.

7) Der SMSI - Charakter zeichnet sich durch eine reduzierte Trägeroberfläche um die Metallteilchen herum aus. Diese Beobachtung kann folgendermaßen erklärt werden. Wasserstoff wird dissoziativ an Edelmetallen wie Platin adsorbiert. Der entstehende atomare Wasserstoff kann ein Elektron ans Platin (bzw. TiO_2) abgeben und sich als Proton auf eine Hydroxylgruppe zubewegen. Bei Temperaturen um 500°C erfolgt Desorption von H_2O (21, 38). Zurück bleibt eine Sauerstoffleerstelle und ein reduziertes Ti^{3+} -Oberflächenion (42).

Tauster et al. (21) fanden, daß bei Reduktionstemperaturen von 500°C "pillbox"-artige Metallteilchen entstehen, die nur einige Atomlagen dick sind und für den SMSI - Zustand verantwortlich sein sollen (27, 37, 39). Aus Bestimmungen der spezifischen Oberfläche schlossen sie einen strukturellen Zusammenbruch und damit einen möglichen Einschluß des Metalls aus. Sie postulierten einen Elektronenübergang vom Ti^{3+} -Ion zum Metallatom, was zu einer starken ionischen Bindung zwischen den resultierenden negativen Metallteilchen und den mit ihnen verbundenen Oberflächen - Kationen führen sollte (21).

Eine intermetallische Verbindung wie TiPt_3 wurde ebenfalls als SMSI - Verursacher in Erwägung gezogen (20, 31).

Horsley (24, 26) stellte theoretische Berechnungen über Pt-Ti-Bindungen an und kam zu dem Schluß, daß eines der Sauerstoffatome im TiO_6 - Oktaeder durch ein Platin - Atom ersetzt wird. Die Bindung besteht aus einem schwachen kovalenten Anteil, der aus der Überlappung der Metallatom - und Kationen - d - Orbitalelektronen entsteht. Der starke anionische Bindungsanteil ist das Ergebnis eines Elektronenübergangs vom reduzierten Kation zum Metallatom.

Henrich (25) widersprach dieser Theorie, denn er glaubte, daß die Clusterberechnungen von Horsley nicht die tatsächlichen Erscheinungen auf der reduzierten TiO_2 - Oberfläche aufzeigen.

Meriaudeau (46) fand heraus, daß Elektronen vom reduzierten TiO_2 zum Edelmetall fließen müssen, da das Fermi - Niveau von stark reduziertem TiO_2 höher liegen soll, als das der jeweiligen Edelmetalle. Er postulierte: je stärker die Reduktion des Trägers, desto stärker ist der SMSI - Zustand.

Ebenfalls einen Ladungstransport von oberflächenständigen Ti^{3+} -Ionen zu den Metallatomen beobachteten andere Autoren (47 - 49, 140 - 144).

Huizinga (145) konnte weder nach Reduktion bei 250 noch bei 550°C einen Elektronentransfer von Ti^{3+} zu Platin oder Rhodium nachweisen und ist deshalb der Überzeugung, daß die SMSI - Eigenschaften nicht von negativ geladenen Metallatomen herrühren können.

Stadler (72) schloß hingegen aus XPS - Messungen, daß ein Elektronenübergang vom Metall zum TiO_2 stattfindet. Dieses Ergebnis würde in Einklang mit der Theorie von Schwab stehen (137).

Weitere Beobachtungen über einen SMSI - Effekt erfolgten bei der Reduktion von NO an Rh/ TiO_2 (146), der Chemisorption von N_2 an Rh/ TiO_2 (147), der Chemisorption von N_2 an Ni/ TiO_2 (148) und bei der Bestimmung von zwei verschiedenen gebundenen Wasserstoffspezies an Rh/ TiO_2 (149, 150).

Den vorläufigen Schlußpunkt setzten 1984 White et al. mit ihren Untersuchungen an Platin- bzw. Rhodiumfilmen, die sie auf TiO_2 aufdampften (151). Sie konnten beweisen, daß bei Reduktionstemperaturen von 500°C und höher TiO_x - Spezies ($x < 1$) gebildet werden, die die Edelmetallteilchen einschließen und mit einem dünnen Film von TiO umhüllen.

Demzufolge wird der SMSI - Effekt einerseits durch Einschluß der Edelmetallteilchen durch einen dünnen TiO - Film, also durch Blockierung aktiver Oberflächenplätze, andererseits durch elektronische Wechselwirkungen verursacht. Beide Erscheinungen treten gemeinsam auf, und nur zusammen können sie alle Charakteristika eines SMSI - Katalysators erklären. In der Folgezeit wurden die Ergebnisse von White in allen Punkten bestätigt (152 - 158).

In den nächsten Kapiteln werden photochemisch hergestellte M/TiO_2 - Katalysatoren mit bei 200° bzw. 500°C im Wasserstoffstrom reduzierten Proben bezüglich ihrer Aktivität verglichen.

5.2.Oxidation von schwefliger Säure

5.2.1.Allgemeines

Vor kurzem wurde von Matsumoto et al. (159) beobachtet, daß Schwefel direkt am Photokatalysator TiO_2 zu Sulfat oxidiert werden kann. Die S_8 - Moleküle sollen auf der Katalysatoroberfläche mit OH - und HO_2 - Radikalen reagieren. Photochemisch wirksam sind nur Anatas - Produkte.

Eine weitere aktuelle Untersuchung wurde von Ku und Wynblatt (160) durchgeführt. Ihre Studien haben gezeigt, daß mit Abgaskatalysatoren ausgerüstete Autos mehr Schwefelsäure emittieren, als Autos ohne Katalysator. Der aus dem Kraftstoff stammende Schwefel wird während der Verbrennung im Motor zu SO_2 oxidiert. An Edelmetall - Träger - Katalysatoren erfolgt die Oxidation zu SO_3 , welches mit Wasserdampf im Auspuff Schwefelsäure bilden kann. Untersuchungen haben ergeben, daß mit Platin ein höherer SO_2 - Umsatz erreicht wird, als mit Rhodium, gleicherweise geht der Umsatz bei Pt/Rh - Katalysatoren mit zunehmendem Rhodiumgehalt zurück. Mit der Oxidation verdünnter schwefliger Säure zu Schwefelsäure steht eine einfache und schnelle Methode zur Verfügung, die katalytische Aktivität verschiedener Edelmetall - TiO_2 - Proben zu vergleichen.

Aus früheren Untersuchungen (72, 161, 162) ist bekannt, daß im Dunkeln keine SO_2 - Oxidation an TiO_2 erfolgt.

Die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Suspensionsdichte beschreibt Stadler (72).

In den folgenden Versuchen wurde mit Palladium belegtes TiO_2 unterschiedlicher Belegungsmenge und unterschiedlicher Herstellungsart untersucht. Es sollten Vergleiche bezüglich der Aktivität zwischen bei 200° und 500°C im Wasserstoffstrom und photochemisch reduzierten Proben gezogen werden.

5.2.2. Experimentelles

Es wurde das von R. Kurth (163) beschriebene Verfahren angewandt. In Gegenwart von Sauerstoff läßt sich verdünnte schweflige Säure an geeigneten Katalysatoren oxidieren. Hierbei wird pro oxidiertes HSO_3^- -Ion ein Proton freigesetzt. Aufgrund der anomal hohen Äquivalentleitfähigkeit der Protonen hat man mit der Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit, die dem Umsatz von H_2SO_3 zu H_2SO_4 mit hinreichender Genauigkeit proportional ist, ein geeignetes Maß zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Berechnung der katalytischen Aktivität ergibt sich aus der maximalen Steigung (m_{max}) der Leitfähigkeitskurve nach:

$$\text{KA} = f \cdot m_{\text{max}} / \text{Einwaage}$$

In den hier beschriebenen Versuchen wurden jeweils 100 mg Katalysator in 250 ml entionisiertem Wasser suspendiert. Der Abstand der UV - Lampe von der Kolbenwand des Reaktionsgefäßes betrug 10 cm.

Die Reproduzierbarkeit der Versuche belief sich im allgemeinen auf ± 5 Prozent.

Experimentelle Einzelheiten sind im Kapitel Analytik beschrieben.

5.2.3. Ergebnisse

5.2.3.1. Katalytische Aktivität von Pd/TiO_2 P 25 V

Durch Blindversuche kann gezeigt werden, daß die Oxidation von schwefliger Säure durch Sauerstoff in Abwesenheit eines Katalysators unmeßbar langsam ist.

Durch Einstrahlung von UV - Licht tritt keine Erhöhung der Leitfähigkeit ein. Erst bei Verwendung eines Katalysators können beträchtliche Aktivitätsunterschiede zwischen Licht- und Dunkelreaktion beobachtet werden.

Eine Erhöhung der Oxidationsrate kann durch Verwendung von edelmetallbelegten TiO_2 - Katalysatoren erzielt werden. Die Abbildungen 5.1.-5.3. zeigen die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Reaktionstemperatur, wie von der Palladium - Belegungs menge.

Man kann deutlich erkennen, daß mit zunehmendem Palladiumgehalt, bei konstanter Temperatur, eine Steigerung der katalytischen Aktivität verbunden ist. Die Aktivität photochemisch hergestellter Pd/TiO_2 - Proben unterscheidet sich merklich von der mit Wasserstoff reduzierter Pd/TiO_2 - Präparate. So produzieren die bei 200°C - H_2 reduzierten Proben pro Zeit- und Gewichtseinheit die größte Menge an Schwefelsäure, während die bei 500°C reduzierten Pd/TiO_2 - Katalysatoren am wenigsten aktiv sind. Eine deutliche Aktivitätssteigerung wird bei allen Präparaten durch eine Temperaturerhöhung verursacht.

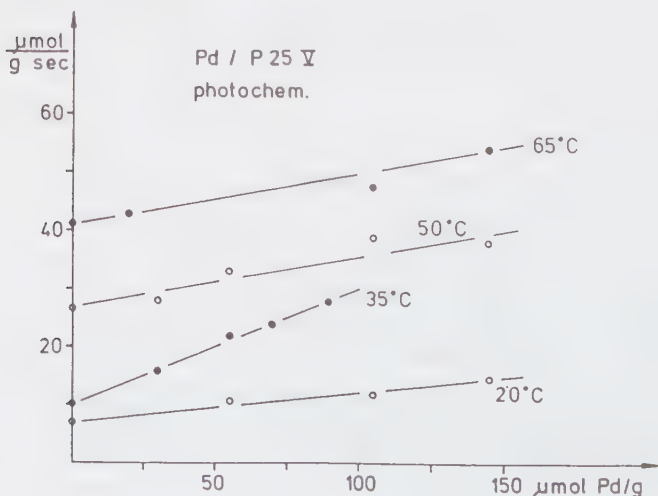


Abb. 5.1. SO_2 -Oxidationsaktivität palladiumbelegter TiO_2 P 25 V - Katalysatoren. Die Reaktionen wurden unter UV-Licht und bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Katalysatoren wurden photochemisch hergestellt.

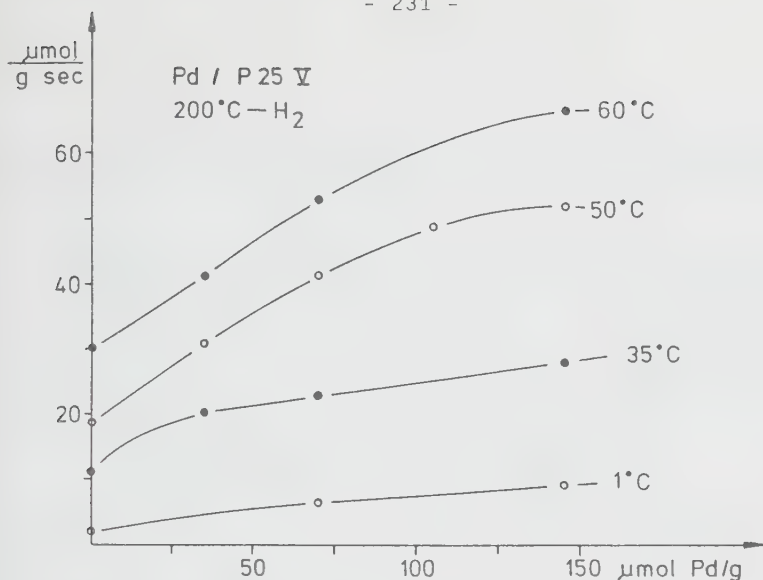


Abb. 5.2. SO₂-Oxidationsaktivität palladiumbelegter TiO₂ P 25 V - Katalysatoren. Die Reaktionen wurden unter UV-Licht und bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Katalysatoren wurden durch Reduktion bei 200°C mit H₂ hergestellt.

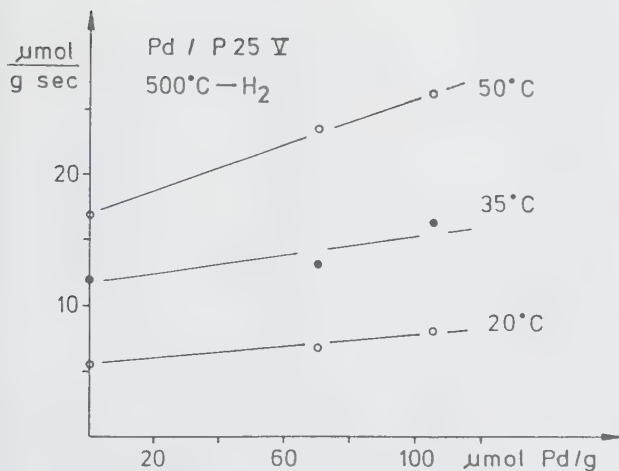


Abb. 5.3. SO₂-Oxidationsaktivität palladiumbelegter TiO₂ P 25 V - Katalysatoren. Die Reaktionen wurden unter UV-Licht und bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Katalysatoren wurden durch Reduktion bei 500°C mit H₂ hergestellt.

5.2.3.2. Aktivierungsenergien für die Reaktion von SO_2 mit Pd/TiO_2 - Katalysatoren

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wurde die Reaktion mit dem jeweiligen Katalysator bei Temperaturen zwischen 1 und 65°C durchgeführt

Es gilt: $\ln k = -1/T \cdot E_a/R + A$

mit $R = 8,316 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$

In Tabelle 5.1. sind die einzelnen Ergebnisse aufgeführt. Die Abbildungen 5.4.-5.8. zeigen einige charakteristische Arrhenius - Diagramme.

Tabelle 5.1.: Aktivierungsenergien für die Reaktion von SO_2 mit Pd/TiO_2 - Proben

Belegungsmenge $\mu\text{mol Pd/g}$	Herstellungsart	Aktivierungsenergie kJmol^{-1}
30	photochemisch	26,5
55	photochemisch	27,9
89	photochemisch	24,1
145	photochemisch	29,0
35	200°C-H_2	23,6
70	200°C-H_2	24,4
105	200°C-H_2	22,6
140	200°C-H_2	24,3
35	500°C-H_2	34,7
70	500°C-H_2	31,8
105	500°C-H_2	33,6
145	500°C-H_2	33,8
TiO_2 P 25 V		26,7
TiO_2 P 25 V	500°C-H_2	31,0

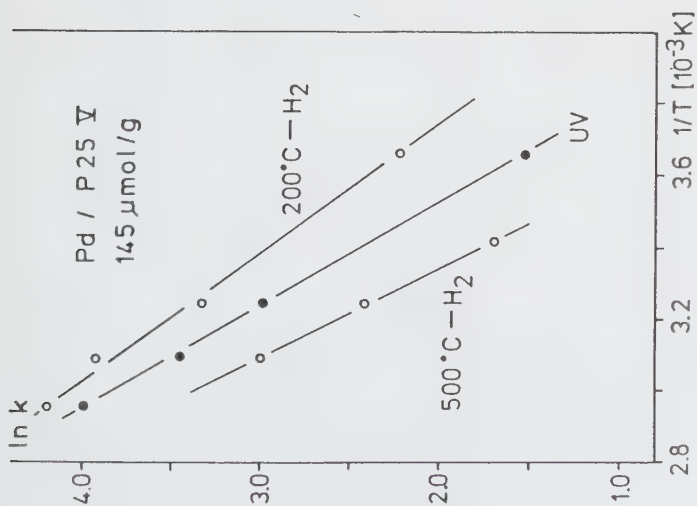


Abb. 5.4. Arrhenius-Diagramme zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der SO_2 -Oxidation für unterschiedlich hergestellte Katalysatoren.

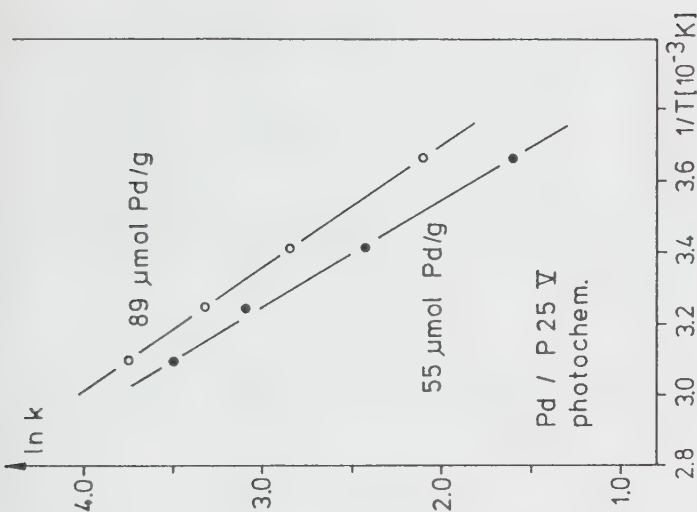


Abb. 5.5. Arrhenius-Diagramme zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der SO_2 -Oxidation für photochemisch hergestellte Pd/TiO₂-Proben.

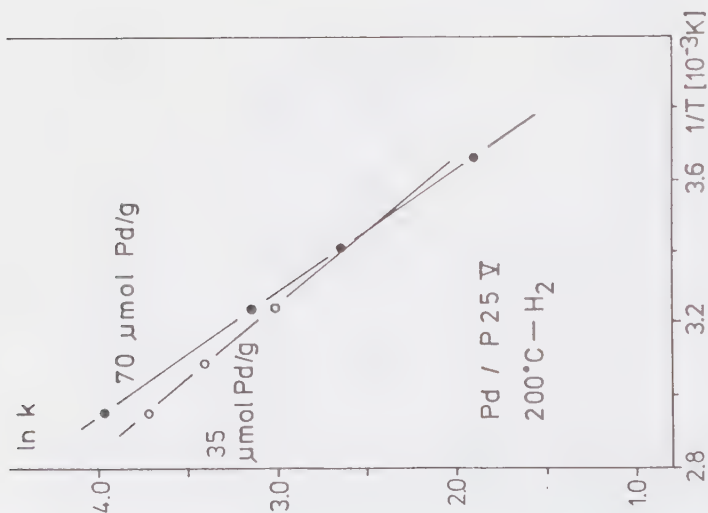


Abb. 5.6. Arrhenius-Diagramme zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der SO_2 -Oxidation.

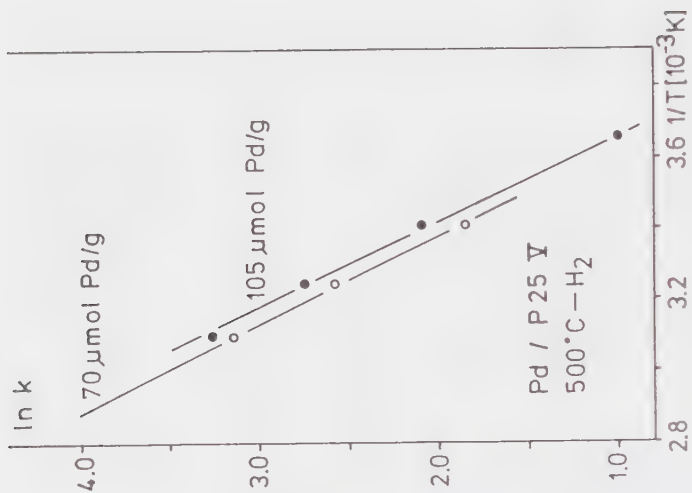


Abb. 5.7. Arrhenius-Diagramme zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der SO_2 -Oxidation.

Die Aktivierungsenergien sind im Bereich der Fehlergrenze bei photochemisch und bei den bei 200°C mit H₂ reduzierten Proben ähnlich. Sie liegen bei den bei 200°C hergestellten Katalysatoren zwischen 22,6 und 24,4 kJmol⁻¹. Die photochemisch produzierten Präparate zeigen größere Schwankungen. Die Aktivierungsenergien bewegen sich zwischen 24,1 und 29,0 kJmol⁻¹. Die 500°C - Proben weisen spürbar höhere Aktivierungsenergien auf; diese liegen zwischen 31,8 und 34,7 kJmol⁻¹.

Es scheint, daß die Aktivierungsenergien nur von der Herstellungsart, nicht jedoch von der Belegungsmenge abhängig sind.

5.3.Katalytische Cyclohexenhydrierung

5.3.1.Allgemeines

Bei der katalytischen Cyclohexenhydrierung handelt es sich um eine Reaktion, die ohne UV - Bestrahlung durchgeführt wurde. Wasserstoff wird an Pd/TiO_2 oder Pt/TiO_2 adsorbiert und hydriert Cyclohexen zu Cyclohexan auf der Metall - Oberfläche.

Die katalytische Aktivität der Reaktion kann durch den jeweiligen Wasserstoffverbrauch pro Zeiteinheit ermittelt werden.

5.3.2.Experimentelles

Alle Messungen wurden bei 20°C in einem 25 ml-Rundkolben durchgeführt, in dem 50 mg Katalysator in 10 ml Cyclohexen suspendiert waren. Auf ein Lösungsmittel wurde verzichtet, damit die gesamte Katalysator - Oberfläche jederzeit in Kontakt mit dem Reaktanden stand. Für alle Versuche wurde am Magnetrührmotor Variomag eine konstante Rührgeschwindigkeit eingestellt. Da die katalytische Aktivität deutlich von experimentellen Parametern abhängt, ist ein quantitativer Vergleich der Ergebnisse nur unter identischen experimentellen Bedingungen sinnvoll.

Der Wasserstoffverbrauch wurde alle drei Minuten an einer Gasbürette abgelesen. Die Messungen dauerten etwa 40 Minuten. Aus dem pro Zeiteinheit verbrauchten Wasserstoff konnte die katalytische Aktivität in Umsatz pro Gramm und Sekunde bestimmt werden.

Näheres zur Hydrierapparatur ist im Kapitel Analytik beschrieben.

Untersucht wurden Pd/TiO_2 - und Pt/TiO_2 - Katalysatoren unterschiedlicher Herstellungsweise.

5.3.3. Ergebnisse

5.3.3.1. Katalytische Aktivität von Pd/TiO_2 - und Pt/TiO_2 - Katalysatoren

Die mit Palladium belegten TiO_2 - Proben zeigen eine größere Aktivität, als die mit Platin belegten (Abb. 5.8.-5.10.). Mit Ausnahme der SMSI - Aktivitätskurven konvergieren alle anderen Kurven gegen einen Grenzwert, wobei Palladium - Katalysatoren stets einen erheblich größeren Umsatz erzielen. Photochemisch hergestellte M/TiO_2 - Präparate besitzen die mit Abstand höchste Aktivität, gefolgt von den bei 200°C reduzierten Proben. Wie nicht anders zu erwarten war, präsentieren sich die SMSI - Katalysatoren als am wenigsten aktiv. Das ist nicht weiter erstaunlich, da sie bei Hydrierungsreaktionen durch eine starke Desaktivierung gekennzeichnet sind (29, 33, 35, 44, 45). Erst mit zunehmendem Metallgehalt steigen die Aktivitätskurven steil an.

Stadler (72) fand eine Abnahme der Hydrieraktivität mit zunehmender Wasserstoff - Nachbehandlungstemperatur. Nach 4 Stunden bei 100°C im H_2 - Strom soll eine Desaktivierung um 50% auftreten. Weitere 50% Desaktivierung erfolgen durch H_2 - Behandlung bei 200°C während 4 Stunden.

Die Abnahme der Hydrieraktivität kann jedoch nicht mit einem Zusammenbruch der Oberfläche des Trägermaterials erklärt werden. Auch ist eine Änderung der Metall - Oberfläche durch

Temperaturerhöhung bis 200°C sicherlich nicht allein ausschlaggebend, obwohl durch Temperaturerhöhung eine starke Abnahme der CO - Chemisorption bewirkt werden kann (SMSI). Ein Vergleich mit in der Literatur aufgeführten Meßdaten ist sehr schwierig, da die katalytische Aktivität von mehreren experimentellen Parametern, wie Rührgeschwindigkeit, Kolbenvolumen, Größe des Magnetrührfisches und Menge bzw. Konzentration des Cyclohexens abhängt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß photochemisch hergestellte Edelmetall/TiO₂ - Proben bei der Cyclohexenhydrierung aktiver sind, als die vergleichbaren 200°C-H₂ - M/TiO₂ - Katalysatoren. Am wenigsten aktiv zeigen sich SMSI - Präparate.

In allen untersuchten Fällen wurde mit Palladium ein bis zu 30% höherer Umsatz erzielt als mit Platin.

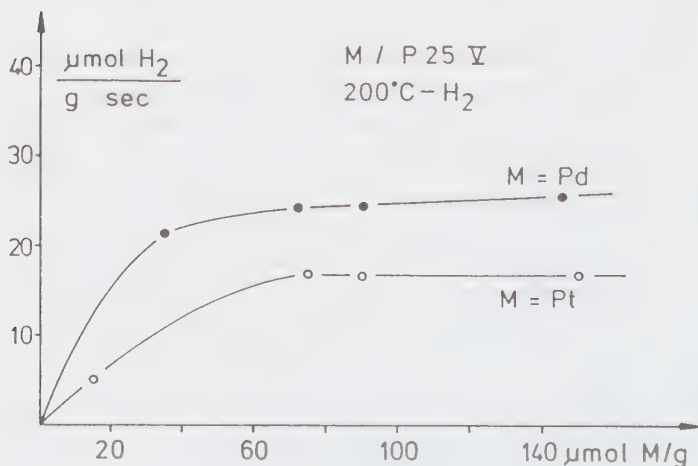


Abb. 5.8. Hydrieraktivität bei der katalytischen Cyclohexenhydrierung als Funktion der Metall-Belegungsmenge. Untersucht wurden Pd- und Pt/TiO₂-Katalysatoren.

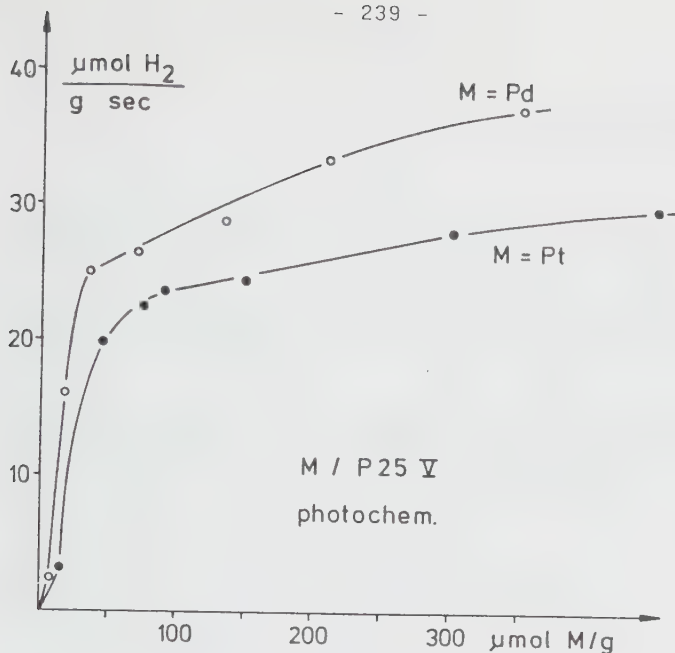


Abb. 5.9. Hydrieraktivität bei der katalytischen Cyclohexenhydrierung als Funktion der Metall-Belegungsmenge. Untersucht wurden Pd- und Pt/TiO₂-Katalysatoren.

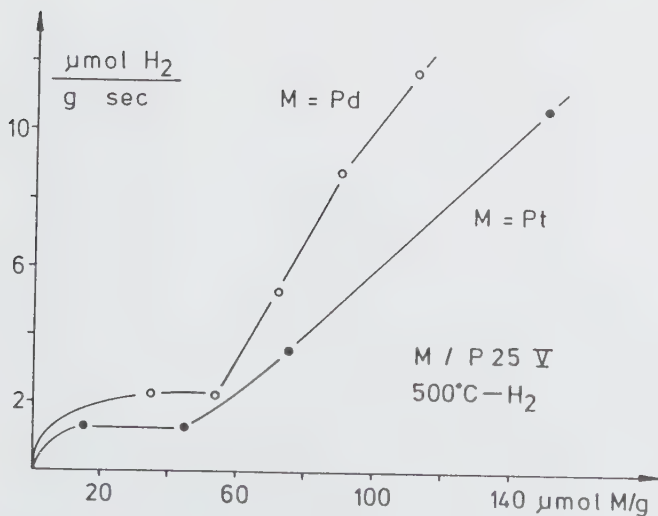


Abb. 5.10. Hydrieraktivität bei der katalytischen Cyclohexenhydrierung als Funktion der Metall-Belegungsmenge. Untersucht wurden Pd- und Pt/TiO₂-Katalysatoren.

5.3.3.2. Temperaturabhängigkeit

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit wurde die Reaktion mit $70 \mu\text{mol Pd/g P 25 V}$ (photochemisch hergestellt) bei Temperaturen zwischen 20 und 50°C wiederholt.

Die Temperatureinstellung geschah mit einem Thermostaten, der mit Glycerin gefüllt war.

Abbildung 5.11. zeigt die Zunahme der katalytischen Aktivität mit steigender Reaktionstemperatur. Es scheint eine lineare Beziehung im untersuchten Temperaturintervall zu bestehen.

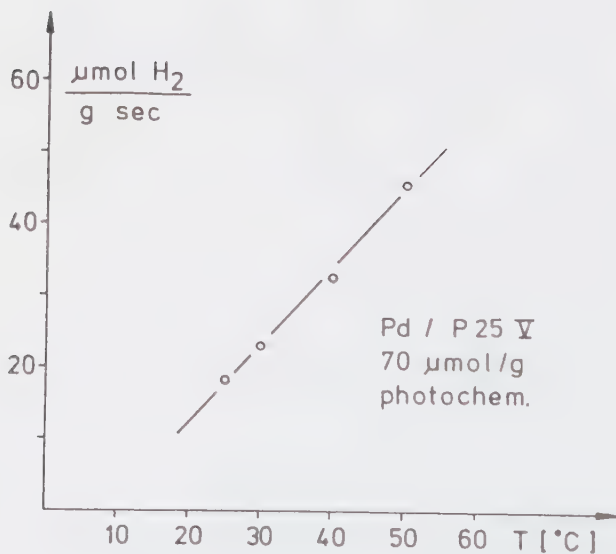


Abb. 5.11. Hydrieraktivität bei der katalytischen Cyclohexenhydrierung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

5.4.Cyclohexandehydrierung

5.4.1.Allgemeines

Eine beliebte Reaktion zur Bestimmung der katalytischen Aktivität von Gasphasen - Festkörper - Reaktionen ist die Cyclohexandehydrierung. Je nach Katalysator und Reaktionsbedingungen kann allerdings die Hydrogenolyse von Cyclohexan zur Hauptreaktion werden. Unter Hydrogenolyse versteht man die hydrierende Spaltung von C-C - Bindungen, also z.B. die Reaktion zu Methan.

Mériaudeau et al. (46) fanden bei ihren Untersuchungen an mit Platin, Iridium und Rhodium belegtem TiO_2 , daß alle Katalysatoren, die bei 500°C im Wasserstoffstrom reduziert wurden, eine erheblich geringere Aktivität aufweisen, als solche Edelmetall/ TiO_2 - Proben, die nur bei 200°C reduziert wurden. Haller et al. (164) konnten diese Ergebnisse an Rh/TiO_2 - Katalysatoren bestätigen. Sie fanden außerdem, daß die Cyclohexandehydrierungsrate bei Ag/Rh - Proben größer ist, als bei reinem Rhodium.

B. Langhammer (165) stellte mit photochemisch reduzierten Katalysatoren ein Aktivitätsmaximum bei $100\text{ }\mu\text{mol Rh/g}$ fest, als er die Cyclohexandehydrierung bei 350°C in Abhängigkeit von der Rhodium - Belegungsmenge verfolgte. Gleichzeitig beobachtete er eine lineare Beziehung zwischen der Hydrogenolyseaktivität (Methanbildung) und der Rhodiumbelegung. Photochemische Silberabscheidung auf Rhodium - Katalysatoren rief eine starke Desaktivierung sowohl bei der Hydrogenolyse wie auch bei der Dehydrierung hervor. Wurden Ag/Rh - Bikatalsatoren allerdings durch Wasserstoffreduktion her-

gestellt, wurden generell höhere Aktivitäten, als bei photochemischen Präparaten, beobachtet.

Um aussagekräftige Ergebnisse über photochemisch hergestellte Edelmetall/TiO₂ - Katalysatoren zu erhalten, wurden mehrere Metalle untersucht.

Außerdem sollten Aktivitätsvergleiche zwischen photochemisch und mit Wasserstoff (200 und 500°C) reduzierten Proben angestellt werden.

5.4.2.Experimentelles

Die Messungen wurden in der von Langhammer (165) beschriebenen Apparatur durchgeführt.

In einem kontinuierlich betriebenen Durchflußreaktor strömt ein Gemisch aus Wasserstoff (Trärgas) und Cyclohexan durch die aufheizbare Katalysatorzone, in der sich die gepulverte Probe befindet. Mit einer angeschlossenen Gasprobenschleife war es möglich die Probe im Flammenionisationsdetektor eines Gaschromatographen zu untersuchen.

Mit dieser Reaktionsanordnung kann das Reaktionsgemisch zu jeder Zeit und bei jeder gewünschten Temperatur analysiert werden. Durch vorherige Eichung können am angeschlossenen Integrator die genauen Mengen der Reaktionsprodukte abgelesen werden.

Für die graphische Darstellung wurde die jeweilige Benzolmenge in Prozent zur Ausgangsmenge von Cyclohexan berechnet und gegen die betreffende Temperatur aufgetragen. Gleiches erfolgte mit Methan, das bei einigen Proben durch Hydrogenolyse entstand.

Alle verwendeten M/TiO₂ - Katalysatoren wurden nach dem auf Seite 119 beschriebenen Verfahren hergestellt.

5.4.3. Photochemisch hergestellte M/TiO_2 - Katalysatoren

5.4.3.1. Einwaageabhängigkeit

Zuerst sollte die Frage geklärt werden, ob und wie stark die gebildete Benzolmenge von der Katalysatormenge abhängt.

In Abbildung 5.12. ist die Einwaageabhängigkeit von 70 $\mu\text{mol Pd/g P 25 V}$ graphisch dargestellt.

Es ist deutlich zu erkennen, daß bei Einwaagen bis 20 mg und unter sonst identischen Bedingungen nur eine Benzolbildung von 50% erreichbar ist. Bei Einwaagen von 50 mg erreicht man dagegen schon 75 Prozent.

Alle folgenden Experimente wurden mit einer Katalysatormenge von 50 mg durchgeführt. Mit dieser Einwaage wurde die beste Reproduzierbarkeit erzielt ($\pm 5\%$). Außerdem wurde keine so schnelle Vergiftung der Katalysator - Oberfläche wie bei kleineren Einwaagen beobachtet.

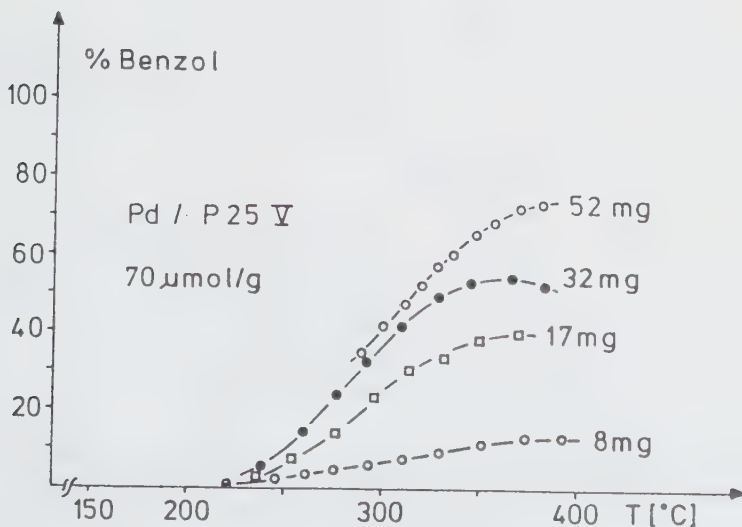


Abb. 5.12. Benzolbildung bei der Cyclohexandehydrierung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Untersucht wurde der Einfluß der Katalysator-Einwaage.

5.4.3.2. Alterung photochemisch hergestellter Proben

Es sollte untersucht werden, ob die Lagerdauer photochemisch hergestellter M/TiO_2 - Proben einen Einfluß auf die katalytische Aktivität besitzt.

In Abbildung 5.13. sind die Kurven zweier Pd/TiO_2 - Katalysatoren mit gleicher Belegungsmenge ($211 \mu\text{mol Pd/g}$) aufgetragen. Eine Probe wurde frisch hergestellt, während die andere bereits 2 Jahre alt war und unter Luft im Dunkeln gelagert wurde.

Man erkennt aus dem Kurvenverlauf, daß sich beide Proben nur in der Anstiegsphase leicht unterscheiden, ab 340°C jedoch ein gemeinsames Plateau bei etwa 88 Prozent Benzol - Bildung aufweisen. Man kann daraus schließen, daß eine Alterung photochemisch hergestellter Proben in Bezug auf die Cyclohexandehydrierung nicht vorhanden ist.

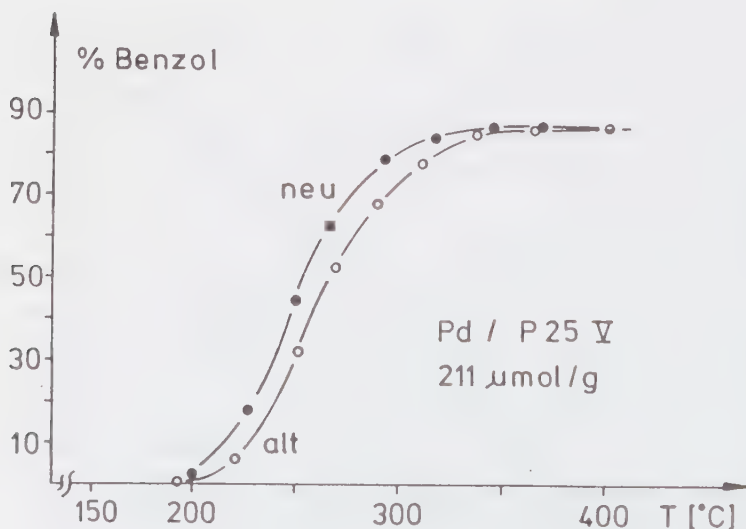


Abb. 5.13. Benzolbildung bei der Cyclohexandehydrierung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

5.4.3.3. Mit Ruthenium belegte TiO_2 - Katalysatoren

Aus Abbildung 5.14. kann man erkennen, daß bei hohen Ruthenium - Belegungsmengen, wie z.B. $500 \mu\text{mol Ru/g}$, die Hydrogenolyse die alleinige Reaktion ist. Dehydrierungsprodukte liegen unterhalb 1 Prozent. Bei kleinen Belegungsmengen, wie z.B. $56 \mu\text{mol Ru/g}$, überwiegt dagegen noch die Dehydrierung.

Einen deutlichen Knick in der Benzolkurve in Verbindung mit einem starken Anstieg der Methanbildung ab 320°C kennzeichnet die dritte untersuchte Rutheniumprobe ($125 \mu\text{mol Ru/g}$) - (Abb. 5.15.).

Trägt man die Methanbildungsrate bei 300°C gegen die Ruthenium - Belegung auf, so zeigt sich eine lineare Beziehung (Abb. 5.16.).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit zunehmender Ruthenium - Belegung der Dehydrieranteil an der Reaktion immer geringer wird, während der Hydrogenolyseanteil bis auf 100% ansteigt.

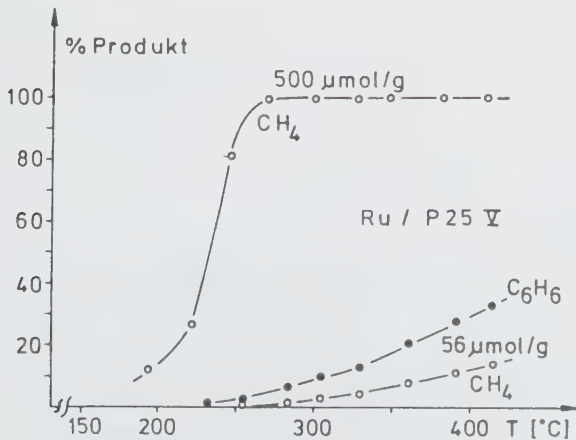


Abb. 5.14. Benzol- und Methanbildung bei der Reaktion von Cyclohexan mit Ru/TiO_2 -Katalysatoren in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

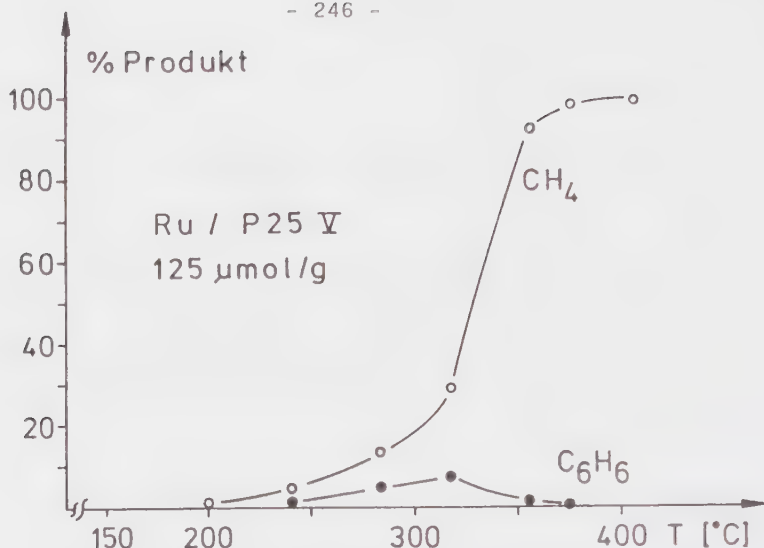


Abb. 5.15. Benzol- und Methanbildung bei der Reaktion von Cyclohexan mit einer Ru/TiO₂-Probe in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

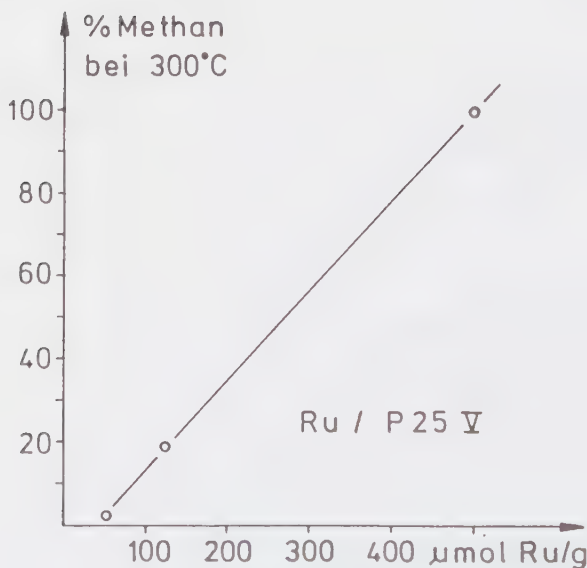


Abb. 5.16. Methanbildung (bei 300°C) bei der Reaktion von Cyclohexan mit Ru/TiO₂-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Ru-Belegungsmenge.

5.4.3.4. Mit Iridium belegte TiO_2 - Katalysatoren

Die Abbildungen 5.17.-5.20. zeigen die Benzol- und Methanbildung von mit Iridium belegtem TiO_2 .

Ein deutlicher Anstieg der Hydrogenolyserate und eine Temperaturverschiebung des Maximums der Benzolbildung zu niedrigeren Temperaturen, mit zunehmender Metallbelegung, kennzeichnen Ir/TiO_2 - Katalysatoren.

Bei 300°C kann eine lineare Beziehung zwischen Benzol- bzw. Methanbildung und der Iridium - Belegungsmenge beobachtet werden (Abb. 5.21.).

Iridium/ TiO_2 - Katalysatoren verhalten sich ähnlich wie Ru/TiO_2 - Proben. Mit steigendem Metallgehalt gewinnt die Hydrogenolyse immer mehr an Bedeutung.

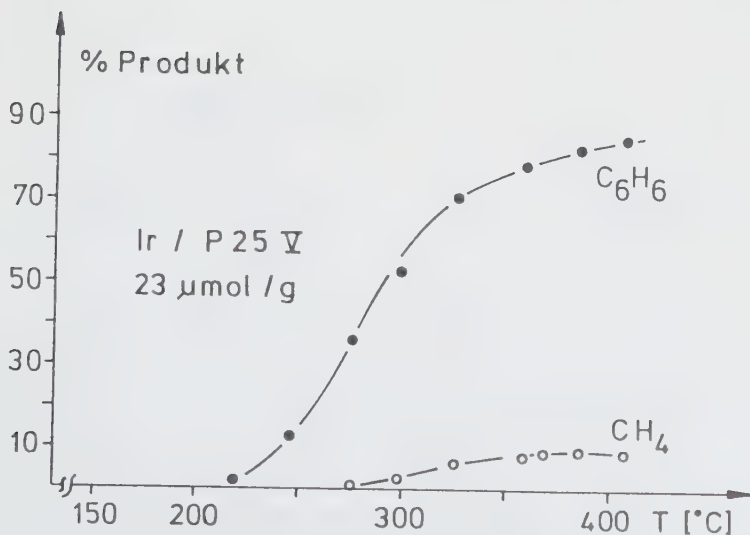


Abb. 5.17. Benzol- und Methanbildung bei der Reaktion von Cyclohexan mit einer Ir/TiO_2 -Probe in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

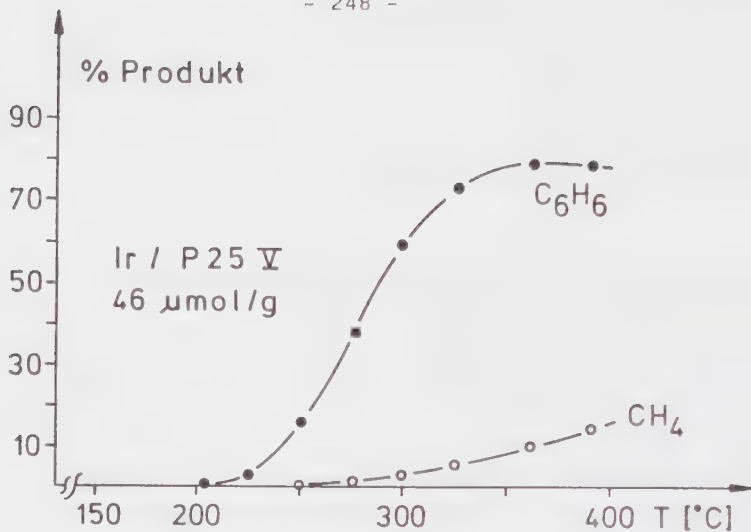


Abb. 5.18. Benzol- und Methanbildung bei der Reaktion von Cyclohexan mit einer Ir/TiO₂-Probe in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

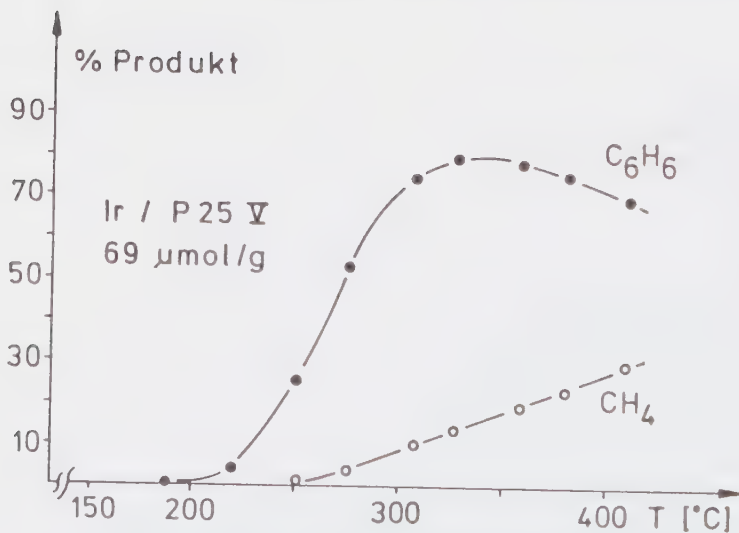


Abb. 5.19. Benzol- und Methanbildung bei der Reaktion von Cyclohexan mit einer Ir/TiO₂-Probe in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

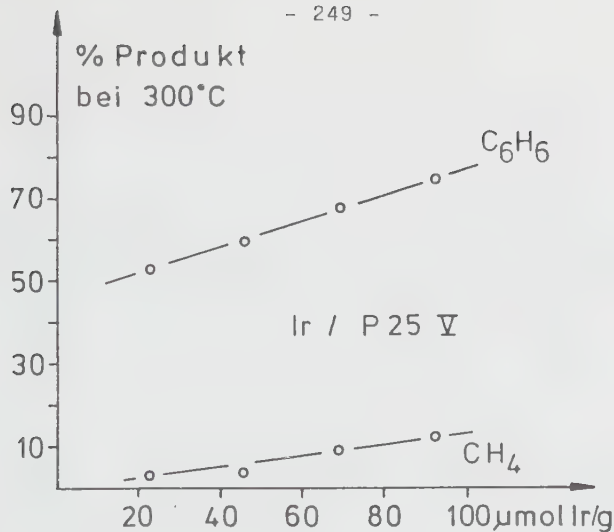


Abb. 5.21. Benzol- und Methanbildung (bei 300°C) bei der Reaktion von Cyclohexan mit Ir/TiO₂-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Ir-Belegungsmenge.

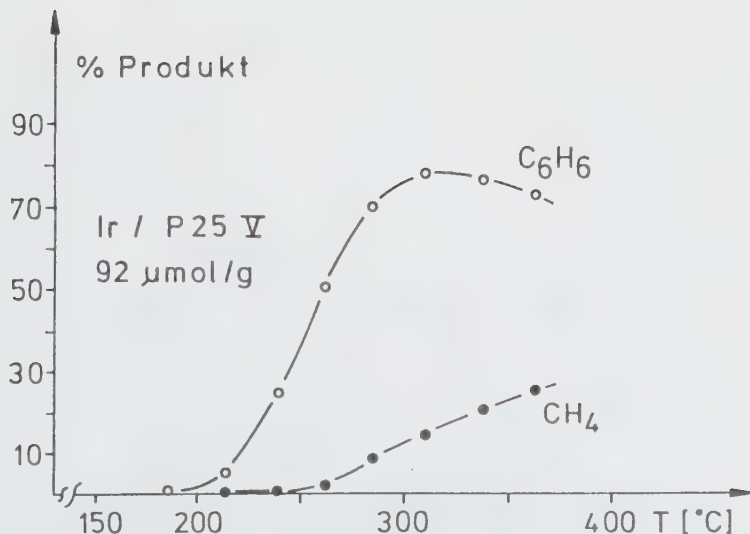


Abb. 5.20. Benzol- und Methanbildung bei der Reaktion von Cyclohexan mit einer Ir/TiO₂-Probe in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

5.4.3.5. Mit Rhodium belegte TiO_2 - Katalysatoren

Der Umsatz bei der Dehydrierung erreicht bei $50 \mu\text{mol Rh/g}$ ein Maximum. Mit wachsender Rhodium - Belegung fällt die Aktivität zuerst steil ab und erreicht dann einen Grenzwert von etwa 40 Prozent (Abb. 5.22.-5.26.).

Die Methanbildungsrate wächst dagegen linear mit dem Metallgehalt.

Die Ergebnisse von Langhammer (165) konnten nicht in allen Punkten bestätigt werden. Übereinstimmung herrscht in der Bildung eines Maximums bei der Dehydrierungsaktivität, die bei Langhammer jedoch mit zunehmender Metallbelegung bis auf Null zurückgeht.

Gleichfalls konnte eine lineare Beziehung zwischen Hydrogenolyseaktivität und Rhodium - Belegung im Bereich zwischen 25 und $200 \mu\text{mol Rh/g}$ aufgestellt werden, die aber im Vergleich zu (165) erheblich kleinere Methanwerte aufweist.

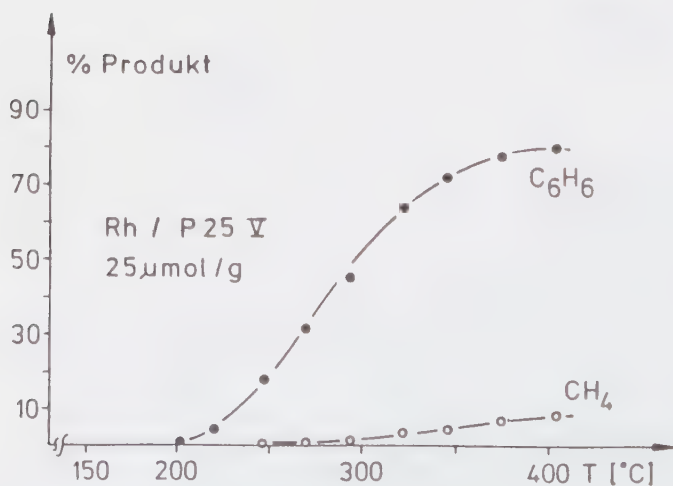


Abb. 5.22. Benzol- und Methanbildung bei der Reaktion von Cyclohexan mit einer Rh/TiO_2 -Probe in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

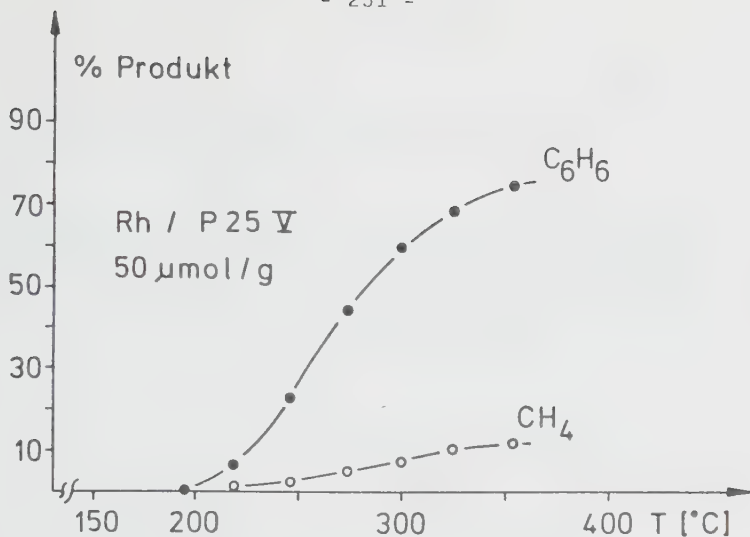


Abb. 5.23. Benzol- und Methanbildung bei der Reaktion von Cyclohexan mit einer Rh/TiO₂-Probe in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

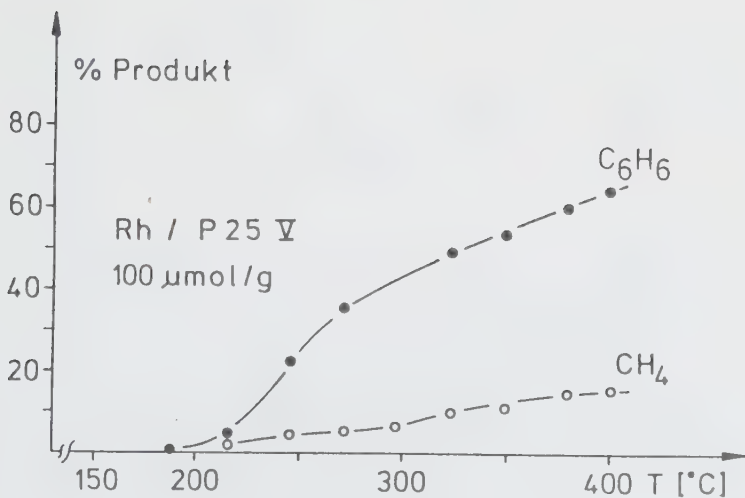


Abb. 5.24. Benzol- und Methanbildung bei der Reaktion von Cyclohexan mit einer Rh/TiO₂-Probe in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

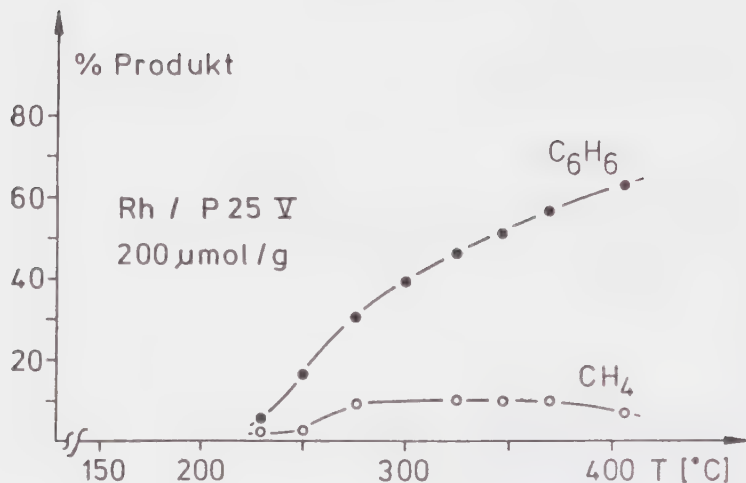


Abb. 5.25. Benzol- und Methanbildung bei der Reaktion von Cyclohexan mit einer Rh/TiO₂-Probe in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

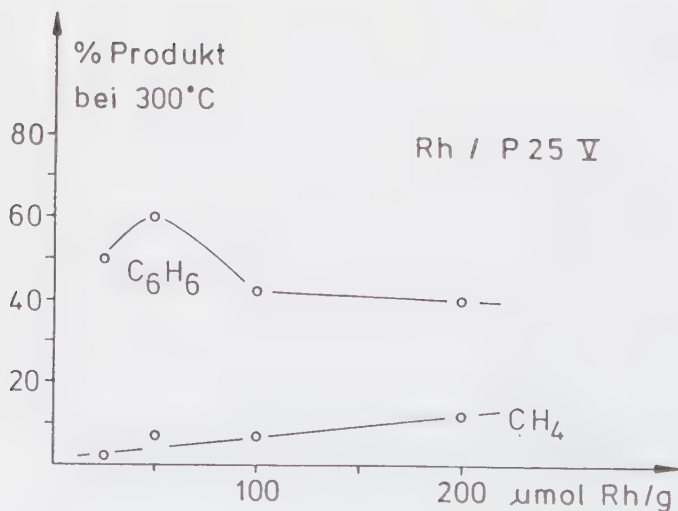


Abb. 5.26. Benzol- und Methanbildung (bei $300^{\circ}C$) bei der Reaktion von Cyclohexan mit Rh/TiO₂-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Rh-Belegungsmenge.

5.4.3.6. Mit Palladium belegte TiO_2 - Katalysatoren

Bei Pd/TiO_2 - Katalysatoren tritt ausschließlich die Dehydrierung von Cyclohexan auf. Mit zunehmender Belegungsmenge steigt die katalytische Aktivität der Präparate; es besteht jedoch keine lineare Abhängigkeit (Abb. 5.27.-5.29.).

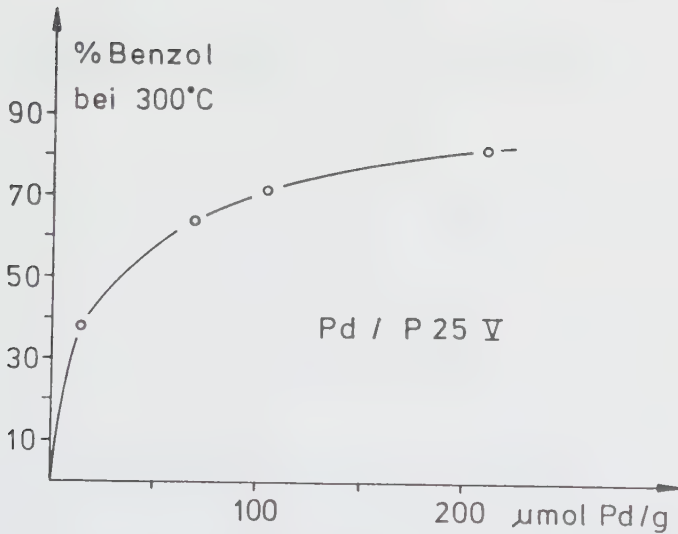


Abb. 5.27. Benzolbildung (bei 300°C) bei der Reaktion von Cyclohexan mit Pd/TiO_2 -Katalysatoren in Abhängigkeit von der Pd-Belegungsmenge. Es tritt keine Methanbildung auf.

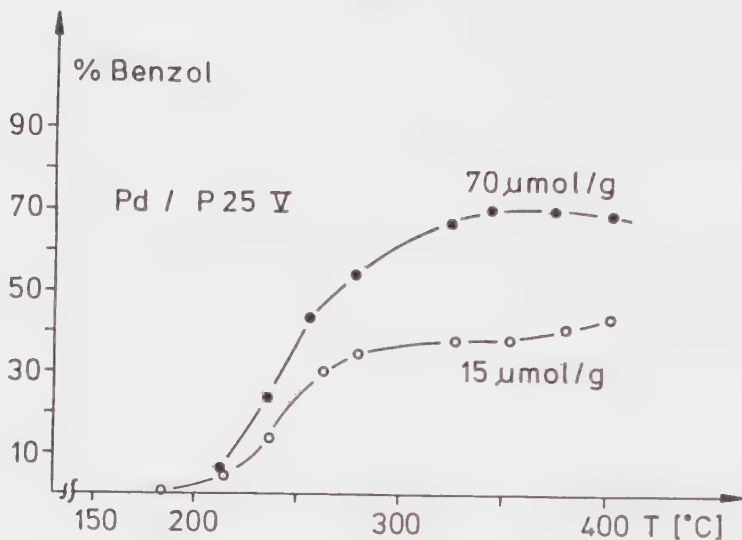


Abb. 5.28. Benzolbildung bei der Reaktion von Cyclohexan mit Pd/TiO₂-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

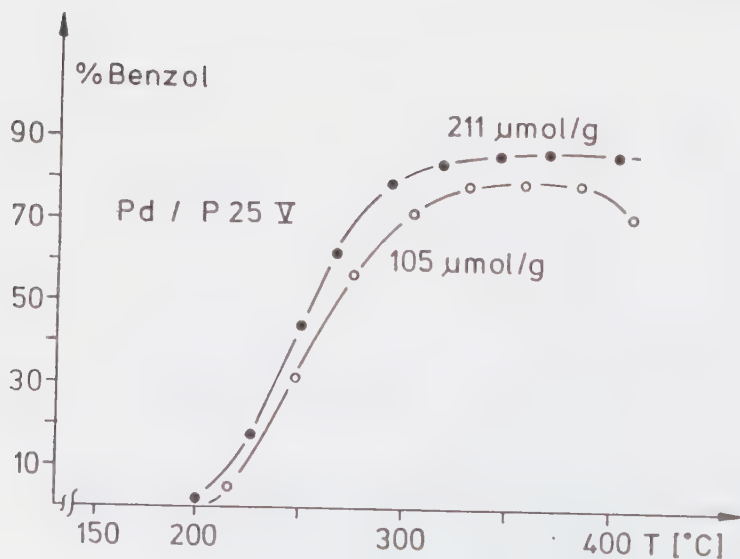


Abb. 5.29. Benzolbildung bei der Reaktion von Cyclohexan mit Pd/TiO₂-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

5.4.3.7. Trärgasabhängigkeit

Der Einfluß unterschiedlicher Trärgase auf die Cyclohexan-dehydrierung sollte untersucht werden. Als Gase wurden neben Wasserstoff noch Stickstoff und Helium verwendet. Die restlichen Geräteparameter wurden konstant gehalten.

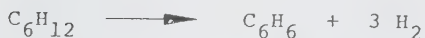
In Abbildung 5.30. sind die Untersuchungsergebnisse am Beispiel einer mit 70 $\mu\text{mol Pd/g}$ belegten Probe graphisch dargestellt.

Unter Stickstoff ist ein deutlich früherer Aktivitätsanstieg zu beobachten. Die Aktivitätsmaxima liegen unter Stickstoff und Helium bei etwa 270 - 275°C. Mit Wasserstoff wird das Maximum erst bei ca. 350°C erreicht.

Die gravierendsten Unterschiede zwischen den Kurven unter N_2 und He im Vergleich zu Wasserstoff sind:

- die starke Aktivitätsabnahme nach Durchlaufen der Maxima
- eine erheblich geringere Benzolbildungsrate.

Interessanterweise werden unter Wasserstoff die größten Umsätze erzielt, obwohl während der Reaktion H_2 gebildet wird.



Bei niedrigen Reaktionstemperaturen (180-230°C) ist die Aktivität unter Wasserstoff wie erwartet geringer als unter Stickstoff oder Helium. Bei höheren Reaktionstemperaturen (ab ca. 280°C) steigt unter Wasserstoff die Benzolbildung weiter an, während unter He und N_2 ein Rückgang zu beobachten ist. Eine mögliche Erklärung für diesen Tatbestand wäre eine Vergiftung des Katalysators mit zunehmender Reaktionszeit. Die Funktion des Trärgases Wasserstoff könnte darin liegen, daß

H_2 die Katalysator - Oberfläche zum Teil wieder regeneriert, während unter Helium und Stickstoff die Vergiftung fortschreitet.

Wahrscheinlich ist eine Bedeckung der Katalysator - Oberfläche mit bei der Reaktion entstandenem Kohlenstoff, der von Wasserstoff wieder teilweise abgebaut werden kann (CH_4), wogegen unter Helium und Stickstoff eine solche Reaktion nicht möglich ist. Die ab ca. $380^\circ C$ wieder leicht ansteigende Benzolbildung unter N_2 und unter He scheint ein Indiz dafür zu sein, daß die Blockierung aktiver Zentren durch Kohlenstoff nicht die alleinige Ursache für die Desaktivierung der Katalysator - Oberfläche ist.

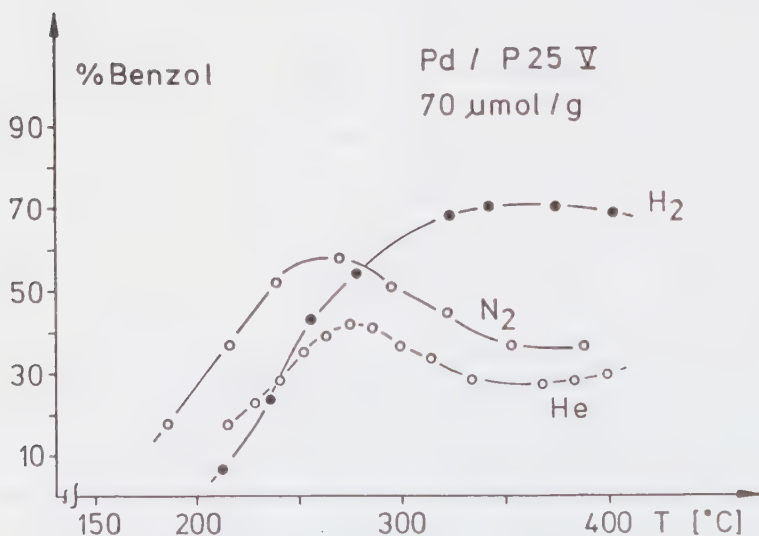


Abb. 5.30. Abhängigkeit der Benzolbildung von der Reaktionstemperatur bei Verwendung unterschiedlicher Trägergase.

5.4.3.8. Zeitabhängigkeit

Im folgenden sollte untersucht werden, inwieweit eine Vergiftung des Katalysators durch Edukt und Produkt zu einer Aktivitätsminderung führen kann.

Dazu wurde eine Probe ($105 \mu\text{mol Pd/g}$) auf 340°C aufgeheizt und anschließend alle drei Minuten vermessen. (Ein Meßzyklus dauert etwa drei Minuten.)

Abbildung 5.31. zeigt die Abhängigkeit der Aktivität unter Wasserstoff und Stickstoff von der Zeit.

Unter Wasserstoff sinkt der Benzolumsatz innerhalb von 30 Minuten von 86 auf 73 Prozent. Nach weiteren 30 Minuten beträgt die Aktivität immer noch 71 Prozent, d.h. der Aktivitätsverlust tritt hauptsächlich in der ersten halben Stunde ein.

Deutlicher ist die Desaktivierung, wenn Stickstoff als Trägergas verwendet wird. Die Anfangsaktivität sinkt nach dreißig Minuten um 38 Prozent. Nach 65 Minuten betrug der Umsatz nur noch 50 Prozent.

Diese Zahlen machen den Einfluß des Trägergases auf die katalytische Aktivität deutlich. Der starke Aktivitätsabfall nach Überschreiten der Maxima unter Helium und Stickstoff in Abb. 5.30. ist nun verständlich.

Aus Abb. 5.32. erkennt man, daß auch mit Wasserstoff reduzierte Pd/TiO_2 - Katalysatoren einem Aktivitätsrückgang unterliegen. Während der Abfall bei der bei 200°C mit H_2 reduzierten Pd/TiO_2 - Probe nach 30 Minuten nur 9% beträgt, fällt die katalytische Aktivität des SMSI - Präparates in der gleichen Zeit um 38 Prozent.

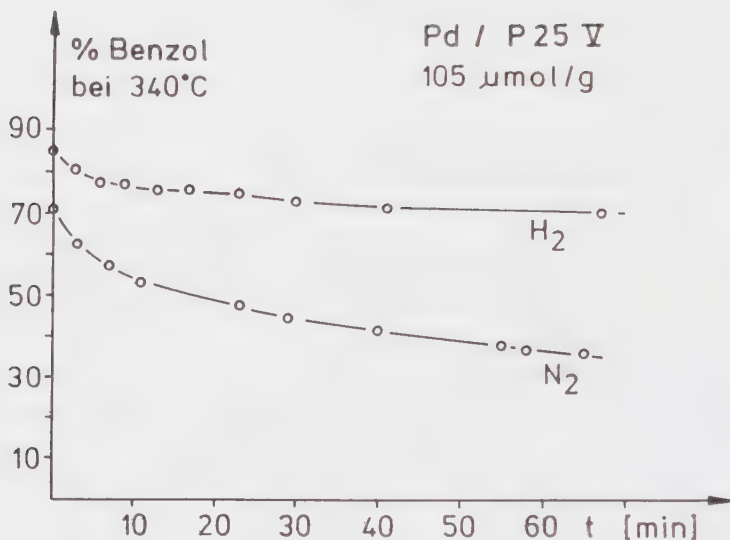


Abb. 5.31. Abhängigkeit des Rückgangs der Benzolbildung von der Zeit und dem verwendeten Trägergas.

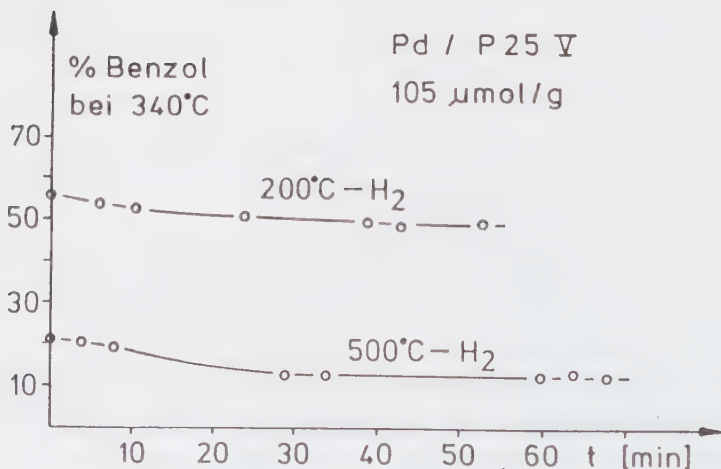


Abb. 5.32. Abhängigkeit des Rückgangs der Benzolbildung von der Zeit. Untersucht wurden zwei unterschiedlich hergestellte Katalysatoren. Das Trägergas war Wasserstoff.

5.4.3.9. Multimetall - Katalysatoren

5.4.3.9.1. Katalysatoren mit Palladium, Platin und Rhodium

Es wurden folgende Katalysatoren untersucht:

-7 μmol Rh und 7 μmol Pt/g TiO_2 P 25 V

-7 μmol Rh und 7 μmol Pd/g TiO_2 P 25 V

-7 μmol Rh, 7 μmol Pd und 7 μmol Pt/g TiO_2 P 25 V

Alle Katalysatoren wurden photochemisch hergestellt. Die Abscheidung erfolgte aus einer Suspension, in der die jeweiligen Metallkonzentrationen nebeneinander vorlagen.

Die größte Benzolbildungsrate wird dem Pd-Rh/ TiO_2 - Katalysator erreicht, gefolgt von Pd-Rh-Pt/ TiO_2 . Die Aktivierung des TiO_2 durch Rhodium und Platin ist am geringsten (Abb. 5.33.). Bei keinem der Präparate konnte eine merkliche Hydrogenolyse - Reaktion beobachtet werden.

Der aktivste Katalysator im Hinblick auf die Cyclohexandehydrierung ist Palladium. Rhodium wirkt leicht aktivierend, wogegen Platin keine bis wenig Wirkung aufweist.

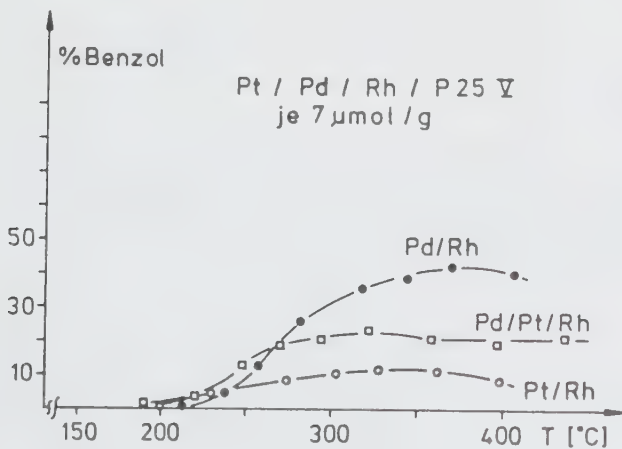


Abb. 5.33. Benzolbildung bei der Reaktion von Cyclohexan mit Multimetall-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Es konnte keine merkliche Methanbildung beobachtet werden.

5.4.3.9.2. Katalysatoren mit Palladium und Silber

Es wurden drei Pd-Ag/TiO₂ - Katalysatoren mit jeweils gleichen Belegungsmengen an Palladium und Silber untersucht (872 µmol Pd und 1000 µmol Ag/g). Die Präparate unterschieden sich nur in der Art ihrer Herstellung. So wurde Präparat A zuerst mit Silber dann mit Palladium, Präparat B zuerst mit Palladium dann mit Silber und Präparat C gleichzeitig mit Palladium und Silber photochemisch belegt.

Die Benzolbildungskurven der drei Proben in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abbildung 5.34. aufgetragen.

Man beobachtet eine deutliche Desaktivierung durch Silber, abhängig vom Belegungsverfahren. So erreicht Präparat B, bei dem Silber zuletzt auf der Probe abgeschieden wurde, bei 420°C nur einen Umsatz an Benzol von knapp 40 Prozent. Die in Abb. 5.28. ermittelten Aktivitäten für Pd/TiO₂ - Proben mit relativ hohem Pd - Gehalt liegen bei etwa 80 - 90 Prozent. Die Bildung von Methan oder anderen Hydrogenolyseprodukten konnte erwartungsgemäß nicht beobachtet werden.

Die von Langhammer (165) postulierte Umordnung auf Rh-Ag/TiO₂ - Proben konnte für Pd-Ag/TiO₂ - Katalysatoren nicht bestätigt werden.

Die Wirkung des Silbers beruht höchstwahrscheinlich auf einer Blockierung der katalytisch wirksamen Oberfläche (154) und äußert sich in einem verzögerten Anstieg und immer noch relativ kleinen Benzolumsätzen bei 400°C.

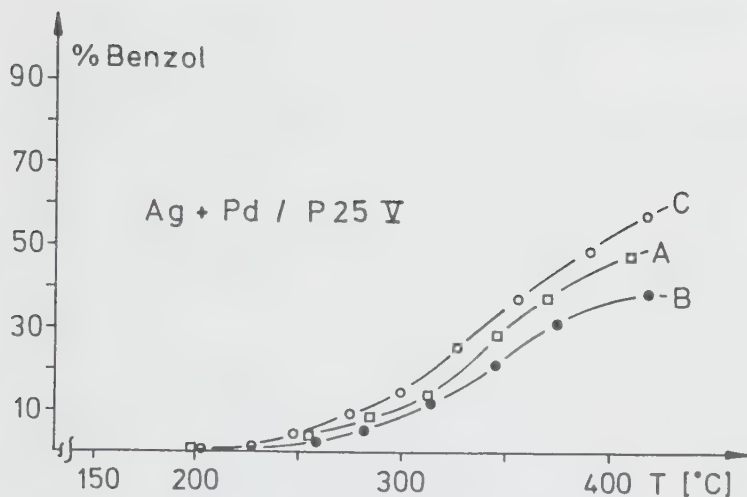


Abb. 5.34. Benzolbildung bei der Reaktion von Cyclohexan mit Ag-Pd/TiO₂-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Die Herstellungsweise der Katalysatoren ist im Text beschrieben.

5.4.3.10. Zusammenfassung

Die Cyclohexandehydrierung und -hydrogenolyse wurden in Abhängigkeit von der Belegung mit verschiedenen Edelmetallen in unterschiedlicher Menge untersucht. Es zeigte sich, daß jedes der verwendeten Metalle in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedliche Reaktionsgemische produziert. So bilden mit Ruthenium belegte TiO_2 - Proben bei kleinen Belegungsmengen vorwiegend Benzol, während hochbelegte Präparate ausschließlich Methan produzieren.

Bei Ir/TiO_2 - Katalysatoren kann man mit zunehmender Metallbelegung eine sich verstärkende Methanbildung beobachten, die mit einer gleichzeitig abnehmenden Benzolbildung einhergeht. Die gleichen Ergebnisse erhält man für Rh/TiO_2 - Proben. Palladium wirkt ausschließlich als Dehydrierkatalysator. Zunehmende Palladium - Belegung bewirkt eine steigende Benzolbildung.

Bei Palladium und Rhodium besteht im Gegensatz zu Iridium kein linearer Zusammenhang zwischen Benzolbildung und Belegungs- menge. Während bei Rhodium ein Maximum existiert, nimmt bei Palladium der Benzolumsatz mit wachsendem Palladiumgehalt zu.

Eine lineare Beziehung zwischen Methanbildung und Belegungs- menge konnte bei Iridium, Rhodium und Ruthenium gefunden werden, also bei allen Katalysatoren, die Methan produzieren. Eine bei vielen Proben gegen Ende der Reaktion zu beobachtende leichte Desaktivierung konnte durch die Verwendung unterschiedlicher Trägergase aufgeklärt werden. Während die katalytische Aktivität unter N_2 nach 1 Stunde auf etwa die Hälfte zurückgeht, sinkt sie unter H_2 nur um etwa 17 Prozent. Obwohl Wasserstoff bei der Reaktion freigesetzt wird, scheint zusätzlicher Wasserstoff für die Regenerierung der Katalysator - Oberfläche notwendig zu sein.

Mit der Blockierung aktiver Oberflächenplätze durch bei der Reaktion entstandenen Kohlenstoff (269) kann die weitere Zunahme der Benzolbildung unter Wasserstoff sowie die Abnahme unter Helium und unter Stickstoff ab einer Reaktionstemperatur von ca. 280°C erklärt werden, nicht jedoch der nochmalige Anstieg der Benzolbildungskurven (unter He und N_2) ab ca. 380°C .

Die Reaktionen mit Multimetall - Katalysatoren beweisen nochmals, daß unter Palladium die stärkste Benzolbildung auftritt, gefolgt von Rhodium, Iridium und Ruthenium.

Die desaktivierende Wirkung von Silber, die schon von Langhammer (165) an Rh-Ag/TiO_2 beobachtet wurde, konnte hier am System Ag-Pd/TiO_2 nachgewiesen werden. Es liegt die Vermutung nahe, daß nicht nur die Anwesenheit von Silber, sondern vor allem die Art der Abscheidung eine wichtige Rolle für Bimetall - Katalysatoren spielt.

5.4.4. Bei 200 und 500°C mit H_2 reduzierte M/TiO_2 - Katalysatoren

5.4.4.1. Mit Rhodium belegte TiO_2 - Katalysatoren

Im folgenden Abschnitt soll ein Vergleich gezogen werden, zwischen photochemisch und bei 200 bzw. 500°C mit Wasserstoff reduzierten M/TiO_2 - Katalysatoren.

Eine starke Zunahme der Benzolbildung kann bei den bei 200°C mit H_2 reduzierten Rh/TiO_2 - Proben beobachtet werden. So weist das Präparat mit 7,4 $\mu\text{mol Rh/g}$ bereits einen Benzolumsatz von etwa 75 Prozent auf. Die Methanbildung liegt unter 3 Prozent.

Der vergleichbare SMSI - Katalysator produziert bei der gleichen Temperatur nur etwa 20 Prozent. Die Hydrogenolyseaktivität liegt unter einem halben Prozent (Abb. 5.35. und 5.36.).

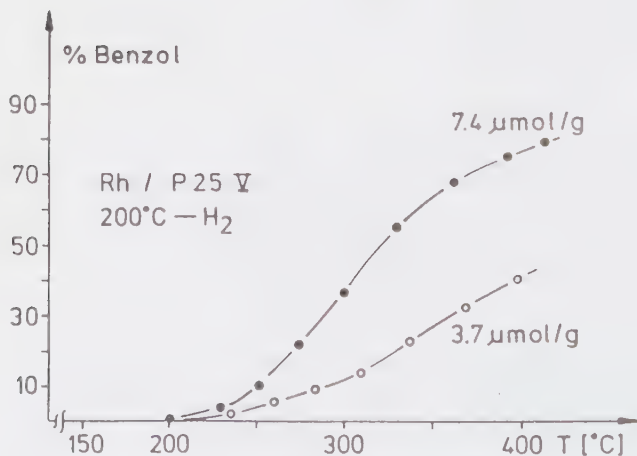


Abb. 5.35. Abhängigkeit der Benzolbildung von der Reaktionstemperatur bei der Reaktion von Cyclohexan mit Rh/TiO_2 -Katalysatoren, die bei 200°C mit H_2 reduziert wurden.

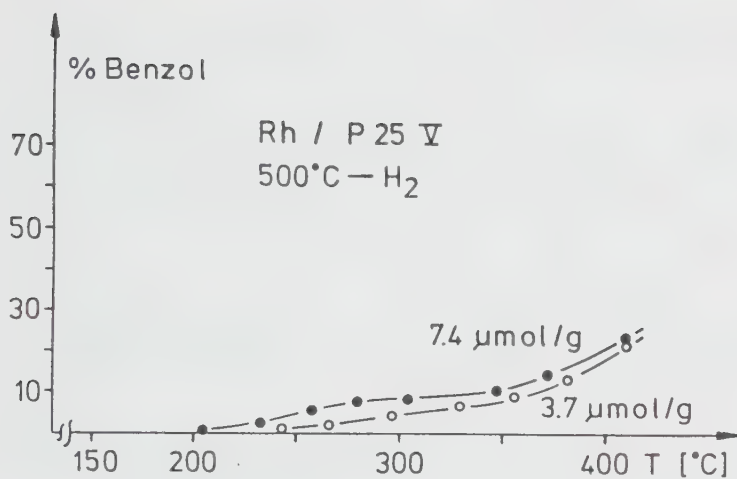


Abb. 5.36. Abhängigkeit der Benzolbildung von der Reaktionstemperatur bei der Reaktion von Cyclohexan mit Rh/TiO₂-Katalysatoren, die bei 500°C mit H₂ reduziert wurden.

5.4.4.2. Mit Palladium belegte TiO_2 - Katalysatoren

Die untersuchten SMSI - Katalysatoren besitzen eine sehr geringe Aktivität in Bezug auf die Cyclohexandehydrierung. So produzieren sie nur etwa halb so viel Benzol wie die bei 200°C reduzierten Pd/TiO_2 - Katalysatoren (Abb. 5.37. und 5.38.).

Steigende Metallbelegung bewirkt bei allen mit Wasserstoff reduzierten Pd/TiO_2 - Katalysatoren eine Aktivitätszunahme. Hydrogenolyseprodukte konnten bei keiner Probe gefunden werden.

Wie Abbildung 5.39. verdeutlicht, scheinen photochemisch und bei 200°C reduzierte Pd/TiO_2 - Proben eine ähnliche katalytische Aktivität zu besitzen. SMSI - Präparate zeigen wie erwartet eine deutlich niedrigere Aktivität. Bei allen drei Katalysatoren war die Belegungsmenge ($105 \mu\text{mol Pd/g}$) gleich. Die hier untersuchten bei 500°C mit H_2 reduzierten Präparate sind mit den in der Literatur beschriebenen SMSI - Proben möglicherweise nicht vollständig vergleichbar. Eine Probe mit $70 \mu\text{mol Pd/g}$, die auf ihre CO - Chemisorptionseigenschaft (SMSI - Charakteristika) geprüft wurde, besaß noch einen relativ hohen CO - Chemisorptionswert (vgl. Kap. 6.3.2.). Allerdings zeigen die in diesem Kapitel untersuchten Rh/TiO_2 - Präparate das gleiche Verhältnis für die Benzolbildung wie es in der Literatur beschrieben wird. So ist die Benzolbildungsrate bei Rh/TiO_2 - Katalysatoren, die bei 200°C reduziert wurden, etwa doppelt so groß wie bei den bei 500°C reduzierten Rh/TiO_2 - Proben (46), was exakt den hier gemessenen Ergebnissen entspricht.

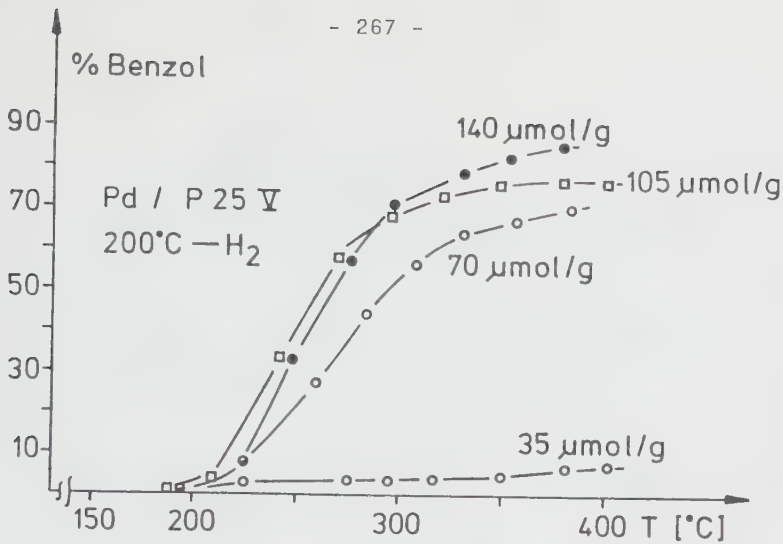


Abb. 5.37. Abhängigkeit der Benzolbildung von der Reaktionstemperatur bei der Reaktion von Cyclohexan mit Pd/TiO₂-Katalysatoren, die bei 200°C mit H₂ reduziert wurden.

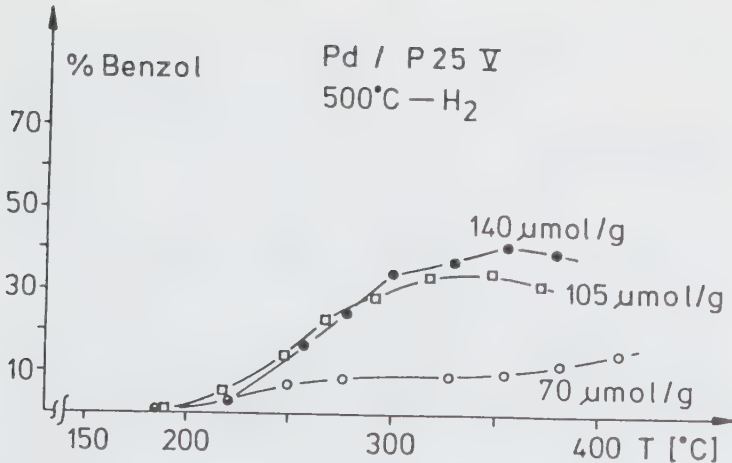


Abb. 5.38. Abhängigkeit der Benzolbildung von der Reaktionstemperatur bei der Reaktion von Cyclohexan mit Pd/TiO₂-Katalysatoren, die bei 500°C mit H₂ reduziert wurden.

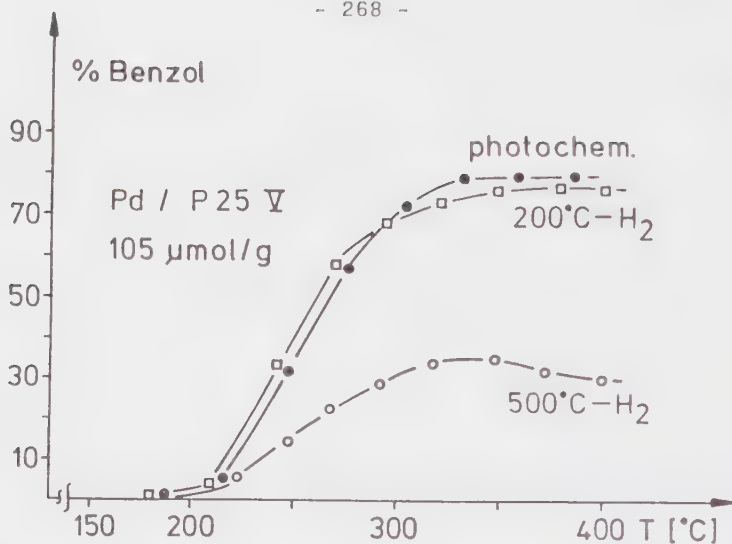


Abb. 5.39. Abhängigkeit der Benzolbildung von der Reaktionstemperatur bei der Reaktion von Cyclohexan mit Pd/TiO₂-Katalysatoren. Untersucht wurden Proben unterschiedlicher Herstellungsart aber gleicher Belegungs-
menge.

5.4.4.3. Zusammenfassung

Interessant sind die hohen Umsätze bei den bei 200°C reduzierten Rh/TiO₂ - Proben. Die Ergebnisse stehen in Einklang mit den Beobachtungen von Langhammer (165).

Nicht verwunderlich ist die geringe Dehydrierungsaktivität bei allen untersuchten SMSI - Proben. Die Benzolbildung ist maximal halb so groß, wie bei photochemisch oder bei 200°C reduzierten Präparaten.

Die beiden letztgenannten Katalysatoren scheinen eine vergleichbare katalytische Aktivität zu besitzen.

5.4.5. Bildungsraten und Aktivierungsenergien

Zur Berechnung der Aktivierungsenergie muß der tatsächliche Benzol- bzw. Methanumsatz in Mol pro Platz und Zeit bekannt sein. Er kann folgendermaßen aus der gaschromatographisch gemessenen Benzolmenge (Methanmenge) ermittelt werden:

Pro Messung werden 0,5 ml Gasvolumen der Gasprobenschleife in die Trennsäule injiziert. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 30 ml/min entspricht der Inhalt der Gasprobenschleife genau der in einer Sekunde am Katalysator entstandenen Menge der Produkte. Da die Dispersion der Proben nicht bekannt war, wurden die Bildungsraten in Moleküle Benzol pro Minute und Metallatom dargestellt.

Die Aktivierungsenergien wurden im Temperaturbereich zwischen 190 und 270°C ermittelt. Die Bestimmungen erfolgten bei kleinen Benzolumsätzen von maximal 25 Prozent. Bei diesen Temperaturen spielt der Dampfdruck des Cyclohexans für den Umsatz mit Sicherheit keine limitierende Rolle.

Tabelle 5.2.: Benzolbildungsrate einiger M/TiO₂ - Katalysatoren bei der Cyclohexandehydrierung bei 300°C
Cyclohexandehydrierung bei 300°C

Katalysator		Benzolbildungsrate Moleküle/Rh min
Herstellungsart	Belegungsmenge µmol M/g TiO ₂	
photochemisch	50 Rh	1,06
	50 Rh (165) ^x	0,74
200°C-H ₂	50 Rh (165) ^x	1,19
	195 Rh (164) ^x	3,60/2,82
	3,7 Rh	3,00
500°C-H ₂	3,7 Rh	1,42
photochemisch	15 Pd	2,57
200°C-H ₂	72 Pd	2,79

^x Die Zahlen in Klammern bedeuten Literaturstellen.

Tabelle 5.3.: Aktivierungsenergien von M/TiO₂ - Katalysatoren für die Cyclohexandehydrierung (Benzolbildung)

Benzolbildung

Belegungsmenge μmol M/g TiO ₂	Herstellungsart	Aktivierungsenergie kJ/mol
195 Rh (164)	200°C-H ₂	74
3,7 Rh	200°C-H ₂	53
3,7 Rh	500°C-H ₂	59
25 Rh	photochemisch	(59)
50 Rh	photochemisch	(55)
100 Rh	photochemisch	(48)
200 Rh	photochemisch	(54)
15 Pd	photochemisch	(70)
45 Pd	photochemisch	(67)
70 Pd	photochemisch	(68)
211 Pd	photochemisch	(67)
70 Pd	photochemisch	45 (He als Trägergas)
70 Pd	200°C-H ₂	45 (He als Trägergas)
70 Pd	500°C-H ₂	(65)
46 Ir	photochemisch	(77)
92 Ir	photochemisch	(69)
56 Ru	photochemisch	(73)
125 Ru	photochemisch	(61)

Die Werte in Klammern sind nur aus zwei Meßpunkten berechnet und daher mit einer relativ großen Unsicherheit behaftet. Es standen im vorgegebenen Temperaturintervall jeweils nur zwei Meßpunkte zur Verfügung.

Tabelle 5.4.: Aktivierungsenergien von M/TiO₂ - Katalysatoren für die Cyclohexandehydrierung (Methanbildung)

Methanbildung

Belegungsmenge μmol M/g TiO ₂	Herstellungsart	Aktivierungsenergie kJ/mol
---	-----------------	-------------------------------

50	Rh	photochemisch	47
100	Rh	photochemisch	48
46	Ir	photochemisch	88
92	Ir	photochemisch	85
56	Ru	photochemisch	78
125	Ru	photochemisch	57

Die Aktivierungsenergien für die Benzolbildung liegen bei Rh/TiO₂ - Katalysatoren zwischen 53 und 59 kJ/mol, bei mit Iridium und Ruthenium belegte Proben etwas höher.

Werte zwischen 65 und 70 kJ/mol werden bei Pd/TiO₂ - Katalysatoren gefunden. Bemerkenswert sind die 45 kJ/mol, wenn als Trägergas Helium anstatt Wasserstoff benützt wird.

Etwas niedrigere Aktivierungsenergien erhält man bei Rh/TiO₂ - Proben für die Methanbildung. Sie liegen bei etwa 48 kJ/mol.

Mit Iridium belegte TiO₂ - Katalysatoren weisen fast doppelt so hohe Werte auf (85 - 88 kJ/mol).

Die für Ru/TiO₂ - Proben erhaltenen Aktivierungsenergien differieren um etwa 15 - 25 Prozent.

Bemerkenswerterweise zeigen SMSI - Katalysatoren ähnliche Aktivierungsenergien wie photochemisch und bei 200°C hergestellte Proben.

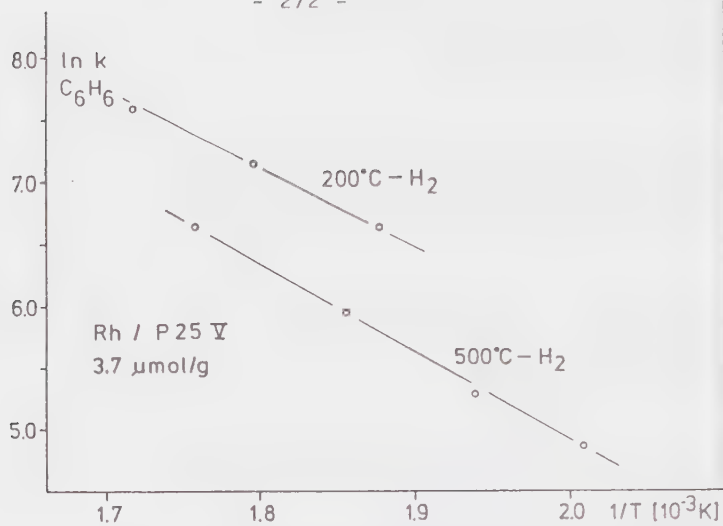


Abb. 5.40. Arrhenius-Diagramme zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Benzolbildung (aus Cyclohexan) für unterschiedlich hergestellte Katalysatoren.

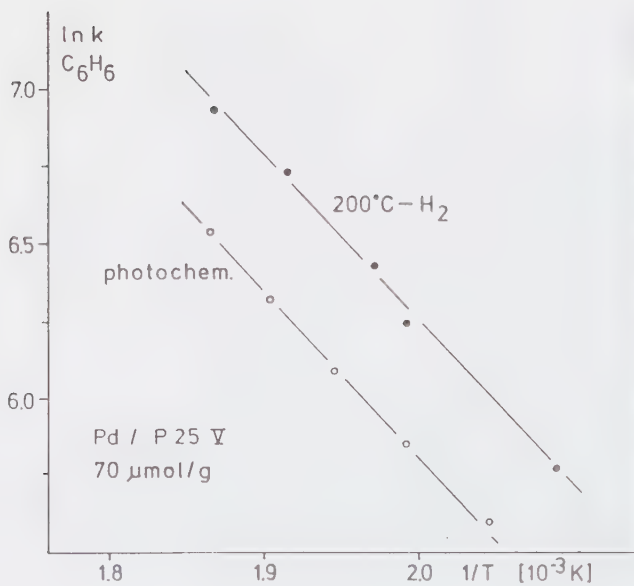


Abb. 5.41. Arrhenius-Diagramme zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Benzolbildung (aus Cyclohexan) für unterschiedlich hergestellte Katalysatoren.

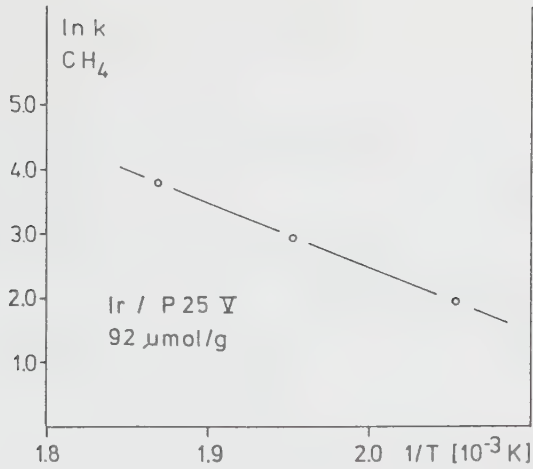


Abb. 5.42. Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Methanbildung (aus Cyclohexan).

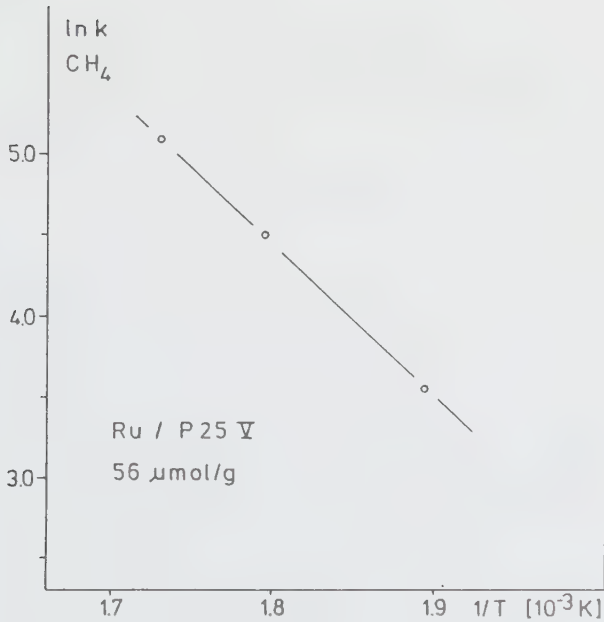


Abb. 5.43. Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Methanbildung (aus Cyclohexan).

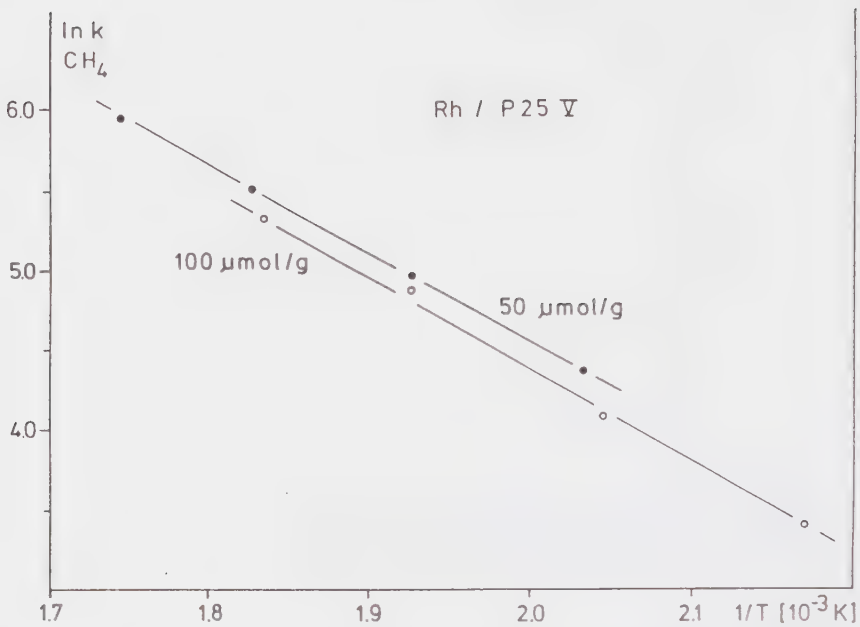


Abb. 5.44. Arrhenius-Diagramme zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Methanbildung (aus Cyclohexan).

6. Charakterisierung von mit Edelmetall belegten TiO_2 - Katalysatoren

6.1. Dehydratisierung von tert.-Butanol

6.1.1. Allgemeines

Die katalytische Dehydratisierung von Alkoholen kann zu Oberflächenuntersuchungen bei Katalysatoren herangezogen werden. Als Reaktionsprodukte entstehen bei dieser Reaktion meist das entsprechende Olefin und/oder der entsprechende Ether sowie Wasser.

Am Beispiel der Dehydratisierung von Ethanol an γ - Al_2O_3 wurden Reaktionsmöglichkeiten aufgezeigt (166). Zur Ermittlung des Reaktionsschemas wurde die Produktverteilung in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur und den jeweiligen Partialdrücken untersucht.

Als aktive Zentren bei dieser Reaktion sollen OH - Gruppen, Sauerstoffionen und unvollständig koordinierte Aluminiumionen wirken (166, 262).

Bei niedrigen Reaktionstemperaturen, ab etwa 180°C , erhält man ausschließlich Ether und Wasser. Im Temperaturbereich zwischen 240 und 250°C überlagern sich die direkte Olefinbildung aus Ethanol und der Zerfall des gebildeten Ethers in zunächst äquimolare Mengen von Ethanol und Ethylen. Oberhalb von 260°C erfolgt der sekundäre Etherzerfall in Ethylen und Wasser. Ab 300°C wird Ethanol nicht nur dehydratisiert, sondern auch zu Acetaldehyd und Wasserstoff dehydriert (166, 167).

Am Beispiel dieser Reaktion erkennt man, wie schwierig es werden kann, die katalytische Aktivität für die Olefinbildung

zu bestimmen. Durch die Verwendung von Alkoholen, die bei der Dehydratisierung nur Olefin und Wasser bilden, kann dieses Problem gelöst werden.

Ein Repräsentant der letztgenannten Gruppe von Alkoholen ist tert.-Butanol. Die Wasserabspaltung erfolgt leicht und liefert nur Olefin und keinen Ether (167, 168, 169). Die Etherbildung kann deshalb nicht ablaufen, weil tert.-Butanol nicht in der Lage ist eine Alkoholat - Struktur mit der Oberfläche des Metalloxids einzugehen. Die sperrigen Methylgruppen am α -C-Atom verhindern eine lineare H-Brücke zum Sauerstoffion der Oberfläche (168).

Die Olefinbildung aus tert.-Butanol soll über einen Zweizentrenmechanismus ablaufen, in dessen Verlauf sich ein Oxoniumion bildet. Bevor es zur Desorption von Isobuten kommt, soll der Alkylrest einen carbeniumartigen Zustand durchlaufen, gefolgt von einer Protonenübertragung auf ein benachbartes Sauerstoffatom der Oberfläche (168).

Durch partielle Vergiftung der Lewissäure - Zentren mit Pyridin konnten Knözinger und Stolz (170) zeigen, daß die Adsorption an Al_2O_3 nur an basischen Zentren, nicht aber an Lewissäure - Zentren erfolgt.

Boehm et al. (171) fanden durch infrarotspektroskopische Untersuchungen, daß auf der Oberfläche von mit Aluminium belegtem, calciniertem SiO_2 basische Zentren fehlen. Sie postulierten, daß Brönstedsäure - Zentren auf der Oberfläche für die Olefinbildung aus tert.-Butanol verantwortlich sind, da das Maximum der katalytischen Aktivität mit dem Maximum der Brönsted - Acidität zusammenfällt.

Herrmann (172) untersuchte mit Aluminium belegtes TiO_2 . Er stellte fest, daß der Rückgang der katalytischen Aktivität durch Belegung der Oberfläche mit Aluminium parallel verlief zu der damit verbundenen Abnahme des sauren Charakters der TiO_2 - Oberfläche. Nach Tempern des Präparates bei 400°C hatte die katalytische Leistung wieder zugenommen. Herrmann

erklärte diese Beobachtung damit, daß schon bei 400°C Al^{3+} -Ionen in das TiO_2 - Gitter diffundieren und Plätze der oberflächenständigen Ti^{4+} -Ionen besetzen können. Die dadurch entstehende Oberfläche wäre dann vergleichbar mit einer teilweise reduzierten TiO_2 - Oberfläche, die Ti^{3+} -Ionen enthält. In Übereinstimmung mit dieser Theorie zeigte er, daß ein in Methanol mit UV - Licht bestrahltes TiO_2 - Präparat (blaues TiO_2) die doppelte katalytische Aktivität wie unbehandeltes TiO_2 besitzt (172).

Mit der Messung der katalytischen Aktivität von belegten TiO_2 P 25 V - Präparaten sollte untersucht werden, wie sich der Säurecharakter der Oberfläche durch Edelmetall - Belegung verändert.

6.1.2. Experimentelles

Es wurden jeweils 500 mg Katalysator in 20 ml tert.-Butanol suspendiert. Der die Reaktionsmischung enthaltende 50 ml-Rundkolben wurde mit einem Glycerinbad von konstant 98°C geheizt. Das sich entwickelnde Isobuten wurde in einer Gasbürette mit NaCl - Lösung aufgefangen. Aus der pro Zeiteinheit verdrängten Flüssigkeitsmenge konnte die entstandene Menge an Isobuten in μmol pro Minute und Gramm Katalysator berechnet werden.

Die Bildungsrate von Isobuten nahm mit der Zeit ab, was auf die hemmende Wirkung des gebildeten Wassers zurückzuführen ist. Auf eine Zugabe von CaC_2 zur Entfernung des entstandenen Wassers wurde verzichtet, da dadurch keine wesentliche Verbesserung erreicht werden kann (171).

Als Maß für die katalytische Aktivität wurde das von der 20. bis zur 100. Minute gebildete Volumen Isobuten herangezogen.

6.1.3. Ergebnisse

Es war zu erwarten, daß mit TiO_2 P 25 V nur sehr kleine Effekte erzielt werden, da Titandioxid selbst nur schwach sauer ist. Als Vergleichsproben wurden deshalb mit Phosphat belegte P 25 V - Präparate hergestellt. Steinle (130) bewies bereits, daß mit Phosphat belegtes TiO_2 eine stark saure Oberfläche besitzt (Titration nach Benesi).

Wie nicht anders erwartet, weisen die beiden mit Phosphat belegten Proben die höchste Aktivität auf. Auffallend ist, daß selbst die niedrig belegte Probe noch einen 10mal höheren Umsatz erzielt als P 25 V.

Alle mit Edelmetall belegten TiO_2 - Katalysatoren liefern eine höhere Dehydratisierungsrate als P 25 V. Diese Beobachtung läßt den Schluß zu, daß die Säurestärke der Oberfläche durch Edelmetall - Belegung zunimmt (Abb. 6.1.-6.8.). Die stärkste Aktivitätszunahme findet man bei kleinen Metallmengen, was bedeutet, daß die Oberfläche an Säurestärke verliert oder aktive Zentren blockiert werden, wenn die Belegungsmenge erhöht wird. Spekulativ sei auf den Zusammenhang mit den Ti^{3+} -Mengen von mit Edelmetall belegten TiO_2 - Katalysatoren hingewiesen.

Stadler (72) beobachtete bei kleinen Belegungen die höchsten Ti^{3+} -Werte. Parallel zum steigenden Metallgehalt sinkt die Anzahl der nachweisbaren Ti^{3+} -Ionen.

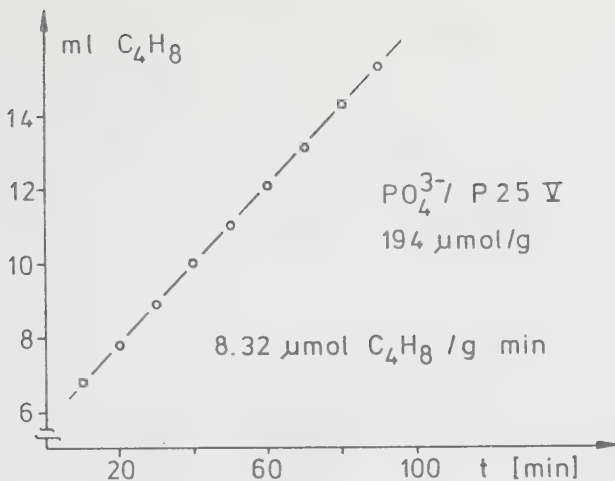


Abb. 6.1. Bildung von Buten bei der Dehydratisierung von tert.-Butanol als Funktion der Reaktionszeit.

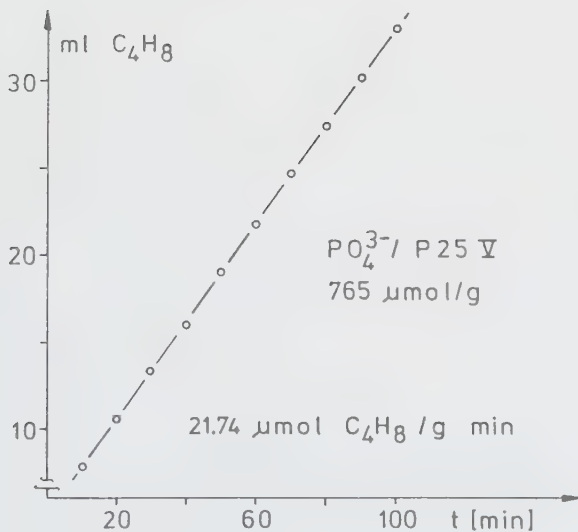


Abb. 6.2. Bildung von Buten bei der Dehydratisierung von tert.-Butanol als Funktion der Reaktionszeit.

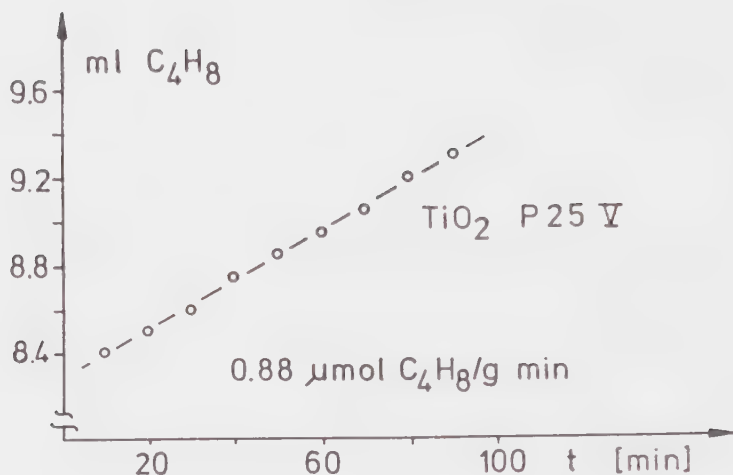


Abb. 6.3. Bildung von Buten bei der Dehydratisierung von tert.-Butanol als Funktion der Reaktionszeit.

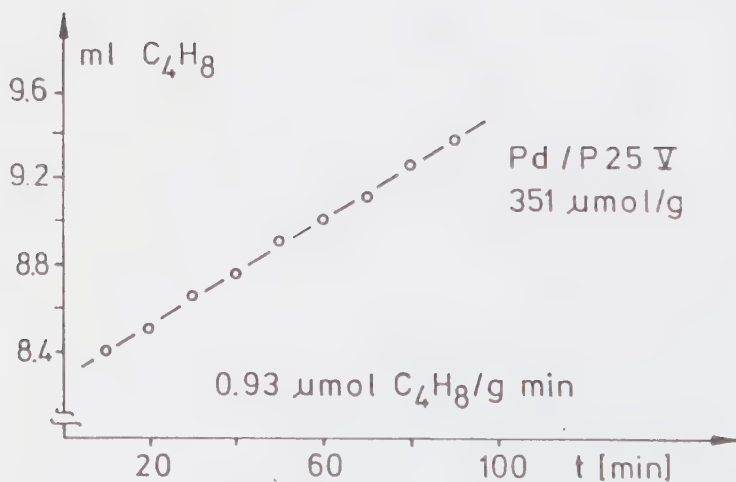


Abb. 6.4. Bildung von Buten bei der Dehydratisierung von tert.-Butanol als Funktion der Reaktionszeit.

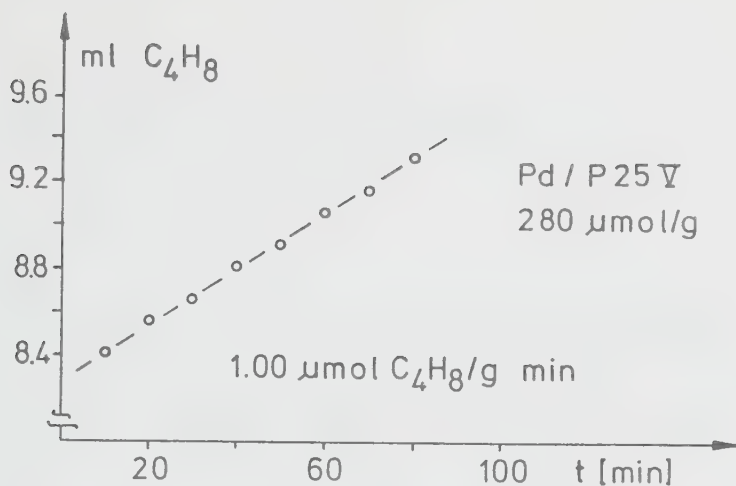


Abb. 6.5. Bildung von Buten bei der Dehydratisierung von tert.-Butanol als Funktion der Reaktionszeit.

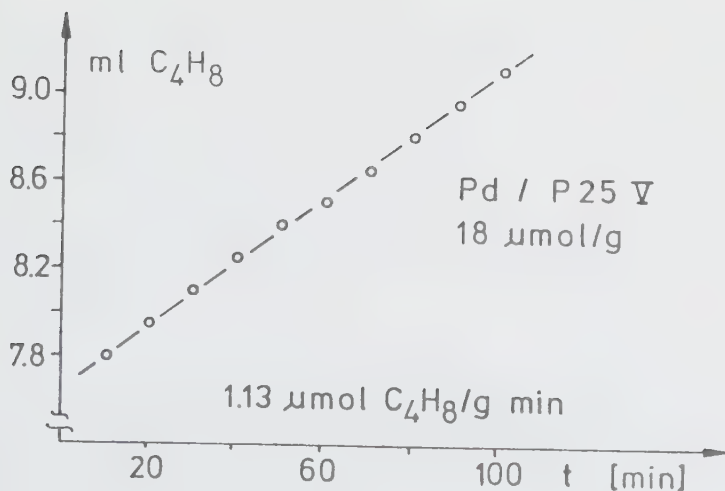


Abb. 6.6. Bildung von Buten bei der Dehydratisierung von tert.-Butanol als Funktion der Reaktionszeit.

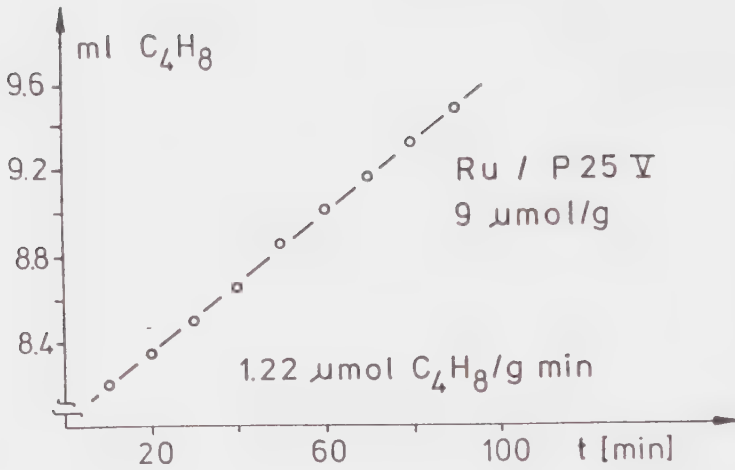


Abb. 6.7. Bildung von Buten bei der Dehydratisierung von tert.-Butanol als Funktion der Reaktionszeit.

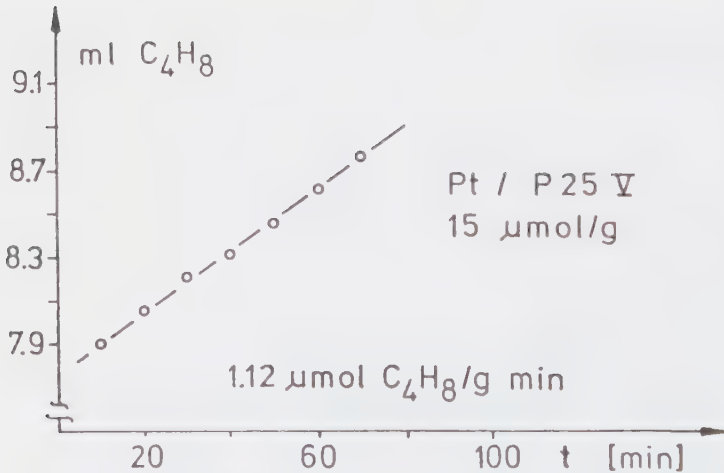


Abb. 6.8. Bildung von Buten bei der Dehydratisierung von tert.-Butanol als Funktion der Reaktionszeit.

6.2. Bestimmung des isoelektrischen Punktes (IEP)

6.2.1. Allgemeines

Kolloide Teilchen können eine positive oder negative Oberflächen - Ladung besitzen. Durch Anlegen einer äußeren Spannung wird auf das Kolloidteilchen eine Kraft ausgeübt, die eine Bewegung in der Suspension bewirkt, d.h. die Teilchen wandern im elektrischen Feld zur Anode bzw. Kathode. Die Ladung der Teilchen verhindert ihren Zusammenschluß zu größeren Verbänden und ihre Ausflockung und trägt somit zur Stabilität der dispersen Phase bei.

Im sauren Bereich erhält das Kolloid (TiO_2) durch Aufnahme von Protonen eine positive Ladung; im alkalischen gewinnt es durch Abspaltung von Protonen oder Anlagerung von Hydroxylionen eine negative Ladung. Durch Änderung des pH - Wertes des Dispersionsmittels kann der Ladungssinn auf der Oberfläche des Kolloids umgedreht werden.

Die Wasserstoffionen - Konzentration, bei der sich der Ladungssinn ändert, heißt isoelektrischer Punkt (IEP). Bei diesem pH - Wert besitzen die Kolloidteilchen keine elektrokinetische Beweglichkeit mehr, d.h. die effektive Ladung ist hier null. Sie treten leicht zu größeren Verbänden zusammen; das Kolloid koaguliert.

Um die Kolloidteilchen sammeln sich durch elektrostatische Kräfte entgegengesetzt geladene Ionen, die Gegenionen, während gleichgeladene Ionen abgestoßen werden. Es bildet sich eine Doppelschicht aus. Da den elektrischen Kräften die molekulare Wärmebewegung entgegenwirkt, die eine Verteilung

der Ionen verursacht, erstreckt sich die Doppelschicht tiefer in das Dispersionsmittel. Man spricht von einer diffusen Doppelschicht.

Auf die geladenen Kolloidteilchen im elektrischem Feld lassen sich die Gesetze der Ionenwanderung anwenden, wenn man sie als Riesenionen von beträchtlicher Ausdehnung und Ladung betrachtet.

Bei der relativen Bewegung der festen Phase in Bezug auf das Dispersionsmittel haftet an der Oberfläche durch elektrostatische Kräfte eine Schicht entgegengesetzt geladener Ionen, die sogenannte äußere Helmholtz - Schicht (274), die das von den Kolloidteilchen erzeugte Potential an der Oberfläche herabsetzen, d.h. sie erniedrigen die freie Ladung des Teilchens.

Die elektrophoretische Verschiebung gegenüber dem Dispersionsmittel erfolgt nicht unmittelbar an der Oberfläche des Kolloidteilchens, sondern in einem gewissen Abstand davon, nämlich nach der äußeren Helmholtz - Schicht.

Für die Wanderungsgeschwindigkeit ist das Potential unmittelbar nach der äußeren Helmholtz - Schicht maßgebend. Man bezeichnet die Potentialdifferenz zwischen der äußeren Helmholtz - Schicht und dem Inneren des Dispersionsmittels als elektrokinetisches Potential oder Zeta - Potential. Aus der Hückel - Gleichung ergibt sich das elektrokinetische Potential zu

$$\zeta = (3\eta/2\varepsilon\varepsilon_0) \cdot u$$

ζ = Zeta - Potential

η = Viskosität

ε = wirksame Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels

u = absolute Teilchenbeweglichkeit

$\varepsilon_0 = 8,859 \cdot 10^{-12}$ As/Vm

Die Hückel-Gleichung gilt nur in erster Näherung, d.h. die Unabhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit von der Größe der Teilchen.

Die Gültigkeit der Hückel-Gleichung ist außerdem auf kleine Teilchen und kleine Ionenstärken, d.h. große diffuse Ionenwolken beschränkt, d.h. $\kappa \cdot a \ll 1$. Bei großen Teilchen und großen Ionenstärken, d.h. dünnen Doppelschichten, d.h. $\kappa \cdot a \gg 1$, gilt die Gleichung von Smoluchowski. (κ = Maß für die Dicke der elektrischen Doppelschicht, a = wirksamer Radius des Teilchens).

6.2.2. Experimentelles

Zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen Proben wurden jeweils 100 mg in 50 ml Lösung (unterschiedliche pH - Werte) 16 Stunden im Dunkeln geschüttelt. Die Suspensionen wurden zentrifugiert und der pH - Wert bestimmt. Die Messung der Zeta - Potentiale erfolgte im U-Rohr (s. Kapitel Analytik).

Auf die Herstellung konstanter Ionenstärken wurde verzichtet, weil dann die Dispersion bei kleinen Zeta - Werten noch weniger stabil wird. Der IEP - Wert wird dadurch nicht beeinträchtigt, wohl aber die Werte des Zeta - Potentials bei großen Elektrolyt - Zugaben.

Trägt man das Zeta - Potential gegen den dazugehörigen pH - Wert nach Schütteln auf, so erhält man den isoelektrischen Punkt als Schnittpunkt der Kurve mit der Abszisse (pH - Wert).

Untersucht wurden TiO_2 P 25 V und M/TiO_2 - Proben unterschiedlicher Belegungsmenge.

6.2.3. Ergebnisse und Diskussion

T. Morimoto und M. Sakamoto (173, 174) berichten über eine Abhängigkeit des Zeta - Potentials bei TiO_2 - Proben von der Behandlungstemperatur. Anatas - Präparate, die mit Sulfat verunreinigt sind, sollen positive Zeta - Potentiale aufweisen, die beim Tempern der Proben mit steigender Temperatur abnehmen. Am Anatas - Rutil - Umwandlungspunkt soll das Zeta - Potential den Wert Null annehmen und bei weiterer Temperaturerhöhung ins Negative gehen. Die Schlußfolgerung von Morimoto und Sakamoto war, daß Rutil eine saure Oberfläche, Anatas dagegen eine basische Oberfläche besitzen soll, was bewiesenermaßen falsch ist.

M. Herrmann (172) bestimmte den IEP verschiedener TiO_2 - Präparate. So soll ein gereinigter Rutil einen IEP von 4,0 besitzen. Der IEP für TiO_2 Sol und TiO_2 Anatas liegt bei 6,3. Bei P 25 I wurde ein Wert von 6,6 gefunden (5). Fürniß (265) ermittelte bei PON 144 einen Wert von 5,7 und bei D 391 einen Wert von 6,5. Eine Zusammenfassung gemessener IEP - Werte befindet sich bei Parfitt (266).

B. Langhammer untersuchte TiO_2 P 25 V mit adsorbierten Metallionen. Eine Verschiebung des IEP's ins Saure bewirken Fe^{2+} und Fe^{3+} , wogegen Cu^{2+} -Ionen nahezu keinen Einfluß besitzen.

Der isoelektrische Punkt von unbelegtem TiO_2 P 25 V wurde zu 6,8 bestimmt (Abb. 6.9.). Aus den Abbildungen 6.10.-6.19. erkennt man eine durch Edelmetall - Belegung hervorgerufene Verschiebung des IEP's ins Saure.

Die maximale Verschiebung, gemessen bei 15,2 $\mu\text{mol Pd/g}$, beträgt 1,8 pH - Einheiten und wird mit zunehmender Belegungsmenge immer kleiner.

Bei den SMSI - Proben beobachtet man den umgekehrten Effekt. Mit steigendem Metallgehalt erniedrigt sich der IEP. Die Änderung von 0,2 pH - Einheiten liegt allerdings im Bereich des Meßfehlers.

Im Überblick alle gemessenen Werte:

Tabelle 6.1.: IEP - Werte von belegtem TiO_2 P 25 V

Probe	IEP
TiO_2 P 25 V	6,8
18 $\mu\text{mol Pd/g}$ photochemisch	5,1
140 $\mu\text{mol Pd/g}$ photochemisch	5,6
280 $\mu\text{mol Pd/g}$ photochemisch	6,3
351 $\mu\text{mol Pd/g}$ photochemisch	6,7
15,2 $\mu\text{mol Pt/g}$ photochemisch	5,0
151 $\mu\text{mol Pt/g}$ photochemisch	5,4
300 $\mu\text{mol Pt/g}$ photochemisch	5,3
14,8 $\mu\text{mol Rh/g}$ photochemisch	5,4
15,6 $\mu\text{mol Pd/g}$ 500°C-H_2	6,2
109 $\mu\text{mol Pd/g}$ 500°C-H_2	6,0

Es dürfte außer Zweifel stehen, daß bei der photochemischen Edelmetallabscheidung an TiO_2 zusätzlich Ti^{3+} -Ionen gebildet werden. Die Zahl dieser Ti^{3+} -Ionen wird umso größer, je weniger Metall (Pd, Pt) sich auf den M/TiO_2 - Proben befindet (72).

Wie die beiden letzten Versuche (Dehydratisierung von tert.-Butanol und IEP) gezeigt haben, ist die Oberfläche von mit Edelmetall belegten Katalysatoren acider als die von

TiO₂ P 25 V. Mit zunehmenden Metallgehalt verliert die Oberfläche allerdings etwas von ihrer Acidität.

Die vorliegenden Ergebnisse deuten darauf hin, daß ein direkter Zusammenhang zwischen Oberflächen - Acidität und gebildeten Ti³⁺-Ionen besteht. Eine Zunahme des Ti³⁺- Gehalts bewirkt ein Ansteigen der Säurestärke auf M/TiO₂ - Oberflächen.

Ähnliche Überlegungen gelten für SMSI - Katalysatoren. Je größer die Edelmetallmenge ist, desto mehr und ausgedehntere Magnéli - Phasen entstehen. Damit erfolgt auch eine verstärkte Bildung von Ti³⁺-Ionen (42). Mit zunehmender Belegungsmenge weisen SMSI - Proben also höhere Ti³⁺-Konzentration auf, welche wiederum zu einer acideren Oberfläche führen.

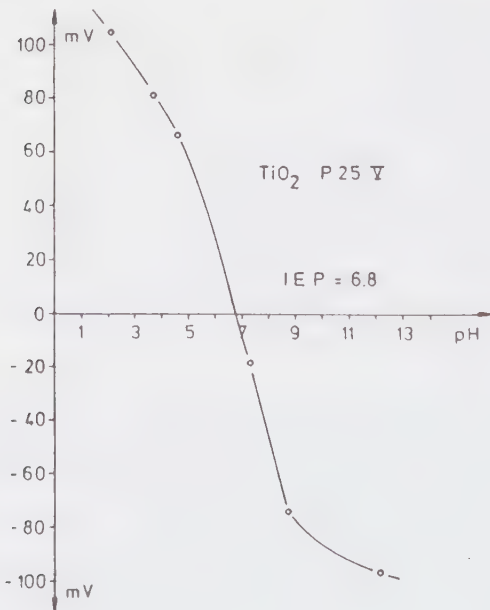


Abb. 6.9. Abhängigkeit des Zeta-Potentials vom pH-Wert der Suspension. Der Schnittpunkt der Kurve mit der Abszisse ergibt den IEP.

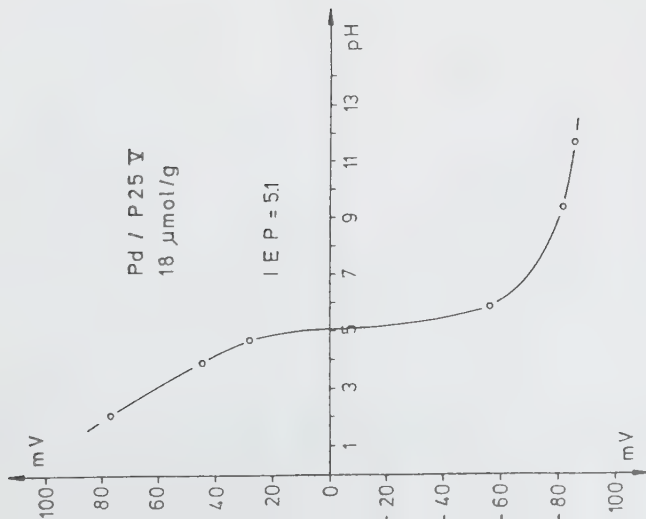


Abb. 6.10. Abhängigkeit des Zeta-Potentials vom pH-Wert der Suspension. Der Schnittpunkt der Kurve mit der Abszisse ergibt den IEP.

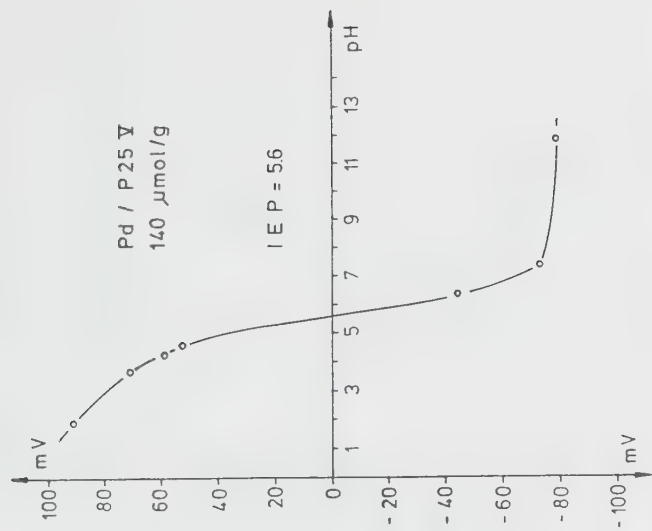


Abb. 6.11.

Abhängigkeit des Zeta-Potentials vom pH-Wert der Suspension. Der Schnittpunkt der Kurve mit der Abszisse ergibt den IEP.

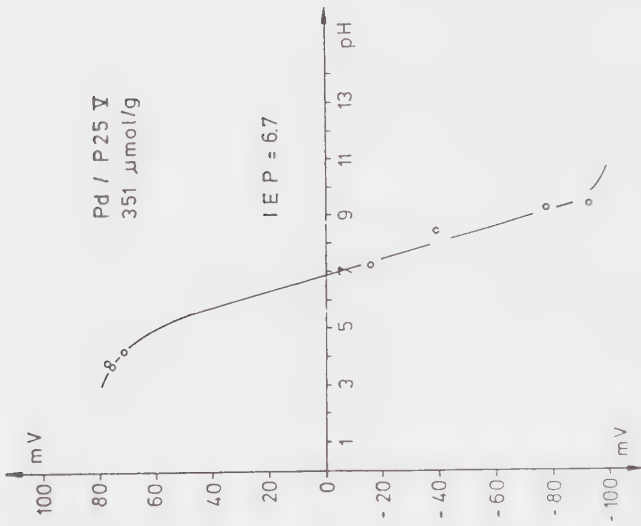


Abb. 6.11. Abhängigkeit des Zeta-Potentials vom pH-Wert der Suspension. Der Schnittpunkt der Kurve mit der Abszisse ergibt den IEP.

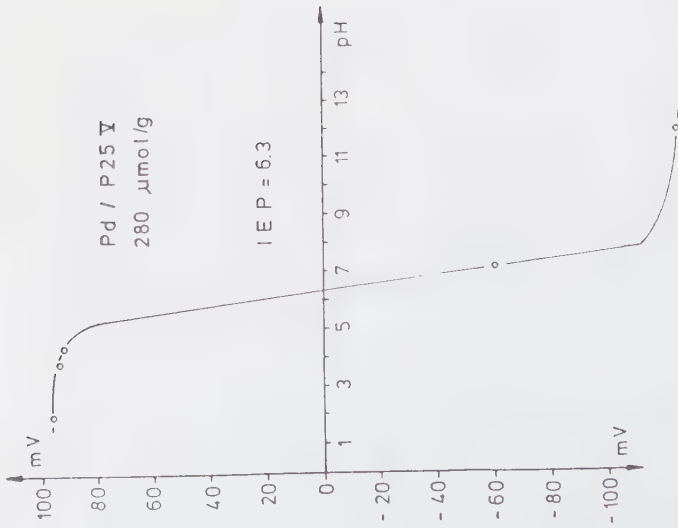


Abb. 6.12. Abhängigkeit des Zeta-Potentials vom pH-Wert der Suspension. Der Schnittpunkt der Kurve mit der Abszisse ergibt den IEP.

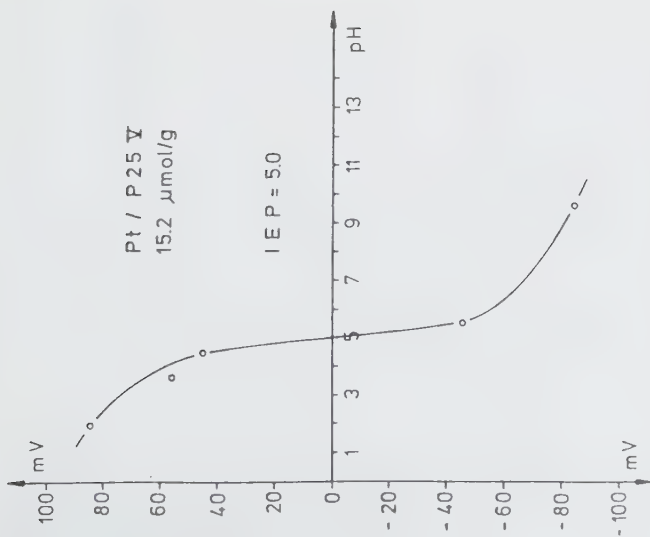


Abb. 6.14. Abhängigkeit des Zeta-Potentials vom pH-Wert der Suspension. Der Schnittpunkt der Kurve mit der Abszisse ergibt den IEP.

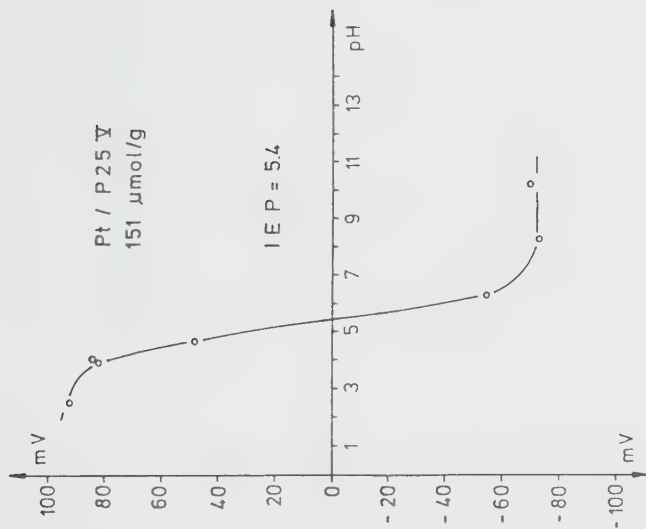


Abb. 6.15. Abhängigkeit des Zeta-Potentials vom pH-Wert der Suspension. Der Schnittpunkt der Kurve mit der Abszisse ergibt den IEP.

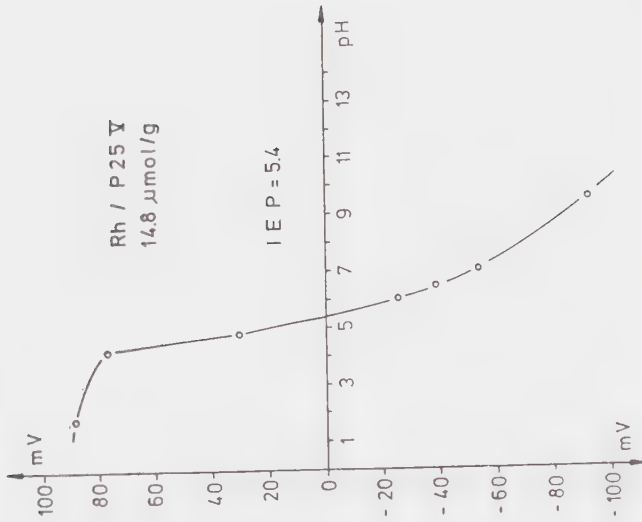


Abb. 6.1: Abhängigkeit des Zeta-Potentials vom pH Wert der Suspension. Der Schnittpunkt der Kurve mit der Abszisse ergibt den IEP.

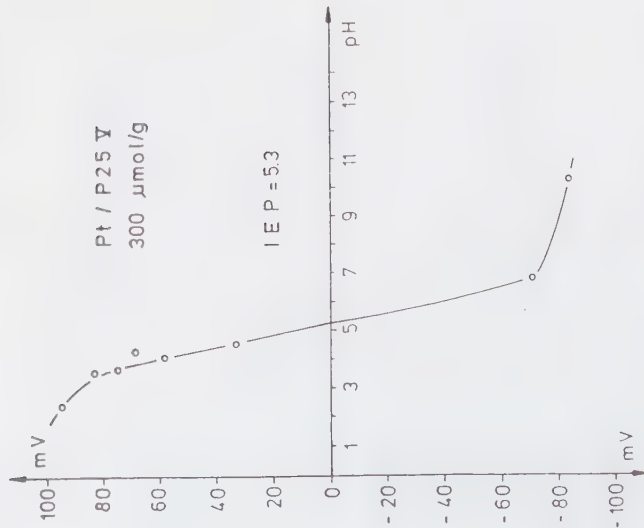


Abb. 6.16: Abhängigkeit des Zeta-Potentials vom pH Wert der Suspension. Der Schnittpunkt der Kurve mit der Abszisse ergibt den IEP.

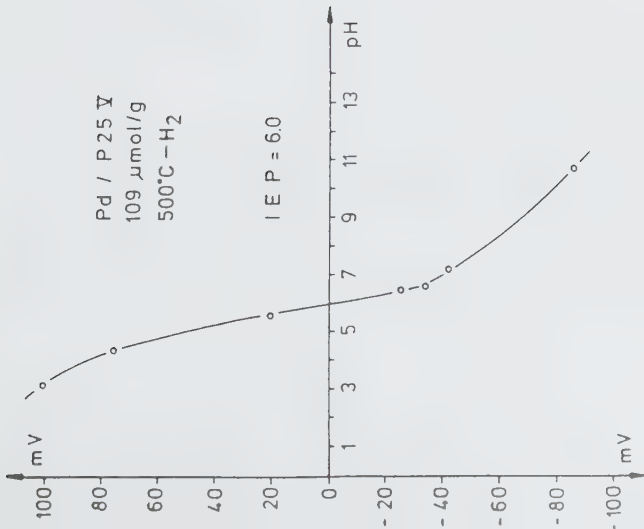


Abb. 6.18. Abhängigkeit des Zeta-Potentials vom pH-Wert der Suspension. Der Schnittpunkt der Kurve mit der Abszisse ergibt den IEP.

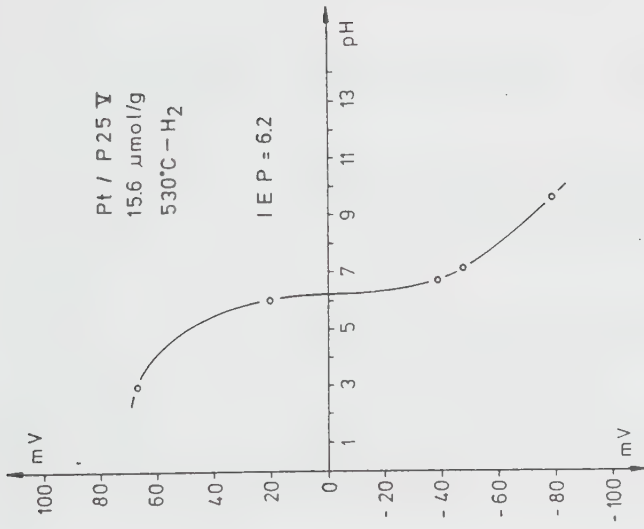


Abb. 6.19. Abhängigkeit des Zeta-Potentials vom pH-Wert der Suspension. Der Schnittpunkt der Kurve mit der Abszisse ergibt den IEP.

6.3.Oberflächen - Untersuchungen

6.3.1.Bestimmung der spezifischen Oberfläche von M/TiO_2 - Katalysatoren

6.3.1.1.Allgemeines

Die Bestimmung von Pulver - Oberflächen ist für verschiedene Gebiete der Technik von großer Bedeutung, so z.B. zur Charakterisierung von Katalysatoren oder Pigmenten.

Die Messung der spezif. Oberfläche von Festkörpern kann mit verschiedenartigen Methoden durchgeführt werden, wie z.B. mit mikroskopischen Verfahren, röntgenographischen Verfahren oder Adsorptionsmethoden, wobei sich letztere als die besten erwiesen.

Als Standard - Verfahren wird heute die Methode nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) angewandt, die auf der Adsorption von Stickstoff bei $-196^{\circ}C$ beruht (176). Aus der Adsorptions - Isotherme kann die erforderliche Menge N_2 für die Ausbildung einer statistischen Monoschicht berechnet werden. Mit dem Platzbedarf eines Stickstoffmoleküls erhält man dann die spezifische Oberfläche der Probe.

In der Praxis besitzt diese Arbeitsmethode den Nachteil, daß die Messungen der Adsorptions - Isothermen langwierig sind und die Verwendung einer Hochvakuum - Apparatur erfordern. Eine Vereinfachung der Meßmethode wurde von Haul und Dümbgen (177) ausgearbeitet. Der Vorteil ihres Verfahrens besteht darin, daß die Adsorptionsmessung auf einen einzigen Meßpunkt beschränkt wird.

6.3.1.2. Experimentelles

Die "1-Punkt-Methode" wurde am Areameter - Gerät der Firma Ströhlein durchgeführt.

Die Apparatur besteht aus zwei gleich großen Glasgefäßen und einem Differential - Manometer. Die in einem der Adsorptionsgefäße eingewogene Probe wurde unter Stickstoff über Nacht auf 160°C erhitzt, um die an der Probenoberfläche adsorbierenden Gase zu entfernen.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche, die in m^2/g berechnet wurde, erfolgte bei -196°C.

Die Fehlergrenze dieser Methode beträgt etwa ± 5 Prozent.

6.3.1.3. Ergebnisse

Es sollte die Frage geklärt werden, ob die spezifische Oberfläche von TiO_2 P 25 V durch Edelmetall - Belegung verändert wird.

Die unten aufgeführten Ergebnisse lassen klar erkennen, daß die spezifischen Oberflächen von photochemisch und bei 200°C im H_2 -Strom reduzierten M/TiO_2 - Proben ähnlich der von TiO_2 P 25 V sind. Die Unterschiede liegen klar innerhalb der Fehlergrenze.

Die bei den SMSI - Proben zu beobachtende Oberflächen - Verkleinerung dürfte auf die Temperaturbehandlung bei über 500°C und nicht auf die Behandlung durch das Edelmetall zurückzuführen sein.

Tabelle 6.1.: spezifische Oberflächen einiger M/TiO₂ - Katalysatoren

Probe	spezif. Oberfläche		
$\mu\text{mol M/g TiO}_2$	in m^2/g		
TiO ₂ P 25 V (Ausgangsmaterial)	48,0		
15 Pt	photochemisch	48,5	
150 Pt	photochemisch	48,5	
200 Ru	photochemisch	49,8	
30 Rh	photochemisch	48,9	
200 Rh	photochemisch	47,8	
7,5 Pd	photochemisch	48,6	
140 Pd	photochemisch	48,4	
211 Pd	photochemisch	48,2	
5 Au	photochemisch	48,8	
15 Au	photochemisch	48,5	
25 Au	photochemisch	49,0	
67 Pd	200°C-H ₂	49,9	
90 Pd	200°C-H ₂	50,2	
135 Pd	200°C-H ₂	50,0	
145 Pd	200°C-H ₂	50,3	
90 Pt	200°C-H ₂	50,0	
145 Pt	200°C-H ₂	49,8	
TiO ₂ P 25 V	500°C-2h	45,1 (siehe Lit. 70)	
67 Pd	H ₂ -500°C-3h	45,2	
90 Pd	H ₂ -500°C-4h	43,1	
135 Pd	H ₂ -500°C-3h	44,6	
90 Pt	H ₂ -500°C-3h	43,1	
145 Pt	H ₂ -500°C-3h	40,5	

6.3.2. Bestimmung der aktiven Metall - Oberfläche von M/TiO₂ - Katalysatoren

6.3.2.1. Allgemeines

Die Chemisorption von CO an mit Edelmetall belegtem TiO₂ P 25 V bei 23°C und veränderlichen Drücken bis maximal 800 Torr diente zur Bestimmung der Metallteilchen - Größe. Wie bei Stadler (72) nachzulesen ist, wird CO weder an unbelegtem noch an reduziertem blauen P 25 V adsorbiert. Eine mögliche Oxidation des Adsorptivs zu CO₂ konnte nicht beobachtet werden.

Bei der Berechnung der Metallteilchen - Größe wurde von der Modellvorstellung ausgegangen, daß die Pd - Teilchen als würfelförmige Partikel, mit fünf zur Adsorption von Gasen befähigten Seiten, anzusehen sind.

Aus dem Platzbedarf eines Pd - Atoms auf der Oberfläche, nämlich $8,3 \text{ \AA}^2 = 8,3 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ (178, 179), kann über die adsorbierte CO - Menge und dem aus der Literatur bekannten CO/Pd - Verhältnis (CO:Pd=0,56) (179) die gesamte Oberfläche des Metalls berechnet werden.

Neben der Pd - Oberfläche läßt sich mit dem spezifischen Gewicht des Metalls auch die Kantenlänge der Teilchen berechnen zu:

$$d = 5 / S \cdot D$$

mit S = Metall - Oberfläche pro g Metall

und D = Dichte von Palladium

6.3.2.2. Experimentelles

Die Adsorption von Kohlenmonoxid erfolgte in einer gasvolumetrischen Apparatur (siehe Kapitel Analytik).

Jede Probe wurde zuerst über Nacht bei 160°C und 10^{-6} Torr entgast. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß mit einem Wasserbad auf 23°C temperiert. Bei dieser Temperatur erfolgten alle Adsorptionsversuche.

Nach erfolgter Adsorption wurden die Proben bei höherer Temperatur (100°C , 200°C) über Nacht entgast und nochmals einem Adsorptions - Zyklus unterworfen.

6.3.2.3. Ergebnisse

Alle Adsorptions - Isothermen wurden bei 23°C und bis zu Drücken um 800 Torr aufgenommen (Abb. 6.20.-6.22.).

Die für die Berechnung notwendige Menge an chemisorbiertem CO wurde graphisch aus den Isothermenwerten bei 500 Torr ermittelt.

Wie erwartet, zeigen bei 200°C und photochemisch reduzierte Pd/TiO_2 - Proben ähnliche CO - Adsorptions - Mengen und damit auch ähnliche Teilchengröße.

Das SMSI - Präparat weist dagegen nur etwa ein Drittel der CO - Menge auf, was wiederum auf einen größeren Teilchen - Durchmesser hindeutet.

Die bei 500°C reduzierte Probe befindet sich möglicherweise nicht vollständig im SMSI - Zustand, da an ihr noch merkliche CO - Mengen adsorbiert werden. Die in der Literatur beschriebenen Präparate weisen erheblich geringere CO - Mengen auf. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund könnte sein, daß die Reduktionstemperaturen nicht hoch genug waren.

Probe $\mu\text{mol M/g TiO}_2$	$\mu\text{mol CO/g}$ bei 500 Torr chemisorbiert	Durchmesser in nm $d = 5/D \quad S$	spezif. Oberfläche in $\text{m}^2/\text{g Pd}$
70 Pd photochem.	22	1,57	264,7
72 Pd 200°C-H_2	24,5	1,45	286,6
72 Pd 500°C-H_2	8	(4,44)	(93,6)

Zum Vergleich noch einige Literatur - Ergebnisse nach (72):

1,6 $\mu\text{mol Pd/g}$ photochem. $d = 0,5 \text{ nm}$

40 $\mu\text{mol Pd/g}$ photochem. $d = 4,9 \text{ nm}$

95 $\mu\text{mol Pd/g}$ photochem. $d = 5,4 \text{ nm}$

Die erhaltenen Meßergebnisse müßten noch durch weitere Versuche bestätigt werden.

Eine Bestimmung der exakten Teilchen - Durchmesser könnte durch elektronenmikroskopische Aufnahmen erfolgen.

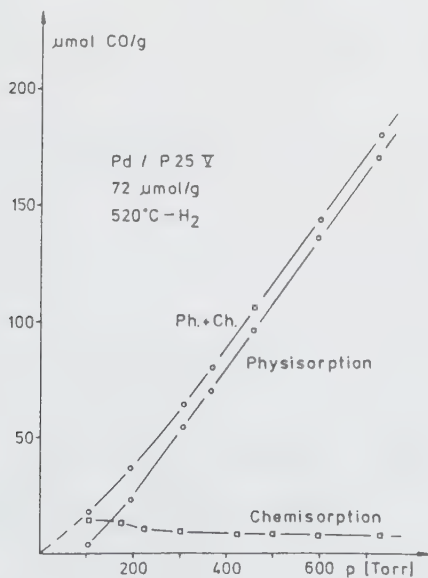


Abb. 6 20. CO-Adsorption an mit Palladium belegtem TiO_2 (520°C-H_2) als Funktion des Gleichgewichtsdruckes. Die Reaktion erfolgte bei 23°C .

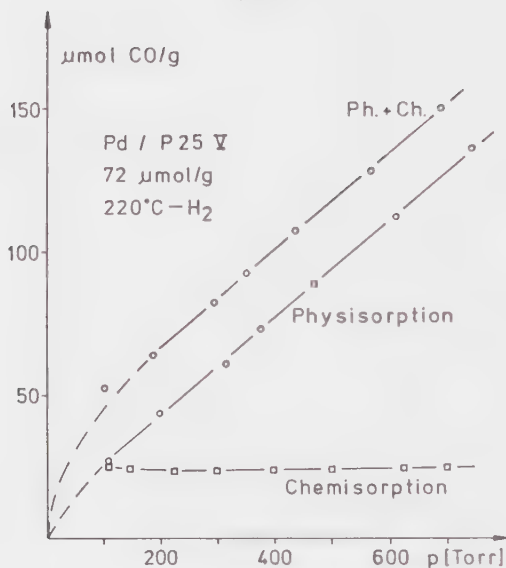


Abb. 6.21. CO-Adsorption an mit Palladium belegtem TiO_2 (220°C-H₂) als Funktion des Gleichgewichtsdruckes. Die Reaktion erfolgte bei 23°C.

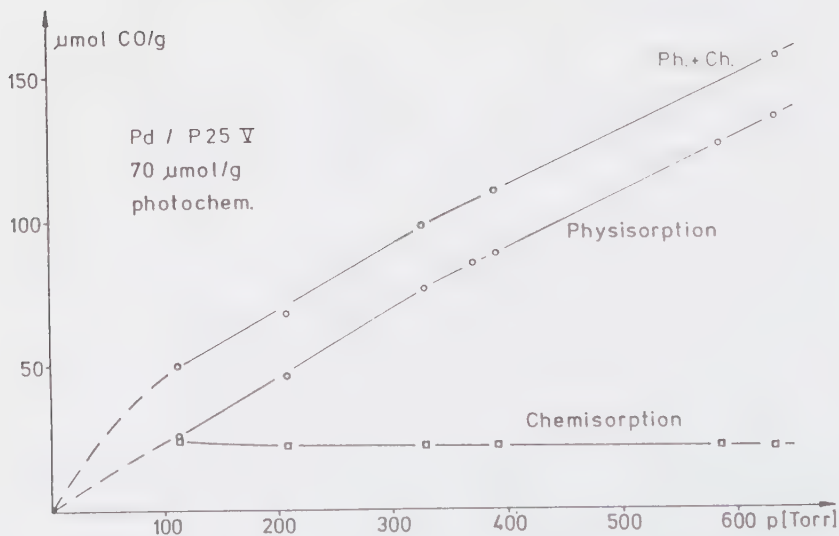


Abb. 6.22. CO-Adsorption an mit Palladium belegtem TiO_2 (photochemisch) als Funktion des Gleichgewichtsdruckes. Die Reaktion erfolgte bei 23°C.

6.3.4. Bestimmung des aktiven Wasserstoffs durch Deuteriumaustausch

6.3.4.1. Allgemeines

Eine sehr schonende Methode zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffs ist der Deuteriumaustausch. Dabei wird der Wasserstoff basischer und saurer OH - Gruppen, wie auch der von molekularem Wasser erfaßt.

Wie schon mehrmals erwähnt, befindet sich Wasserstoff auf TiO_2 in Form von sauren und basischen OH - Gruppen sowie von physisorbiertem Wasser. Durch Temperaturbehandlung im Hochvakuum kann dieses physisorbierte Wasser abgezogen werden. Das zurückbleibende chemisorbierte Wasser wird nun mit einem großen Überschuß an D_2O umgesetzt und damit die gesamte Oberfläche deuteriert. Das überschüssige $\text{D}_2\text{O}/\text{HDO}$ -Gemisch wird durch Entgasen und Ausheizen entfernt und die verbliebenen OD - Gruppen mit einer genau bekannten, ebenfalls überschüssigen Menge an Wasser zurückgetauscht. Man erhält eine Lösung von HDO in H_2O , deren Deuteriumgehalt der Anzahl der Hydroxylgruppen auf der untersuchten Probe entspricht.

Dieses mit Deuterium angereicherte Wasser wird zu einem HD/H_2 -Gemisch reduziert, das mit Wasserstoff als Trägergas einem Wärmeleitfähigkeits - Detektor zugeführt wird.

Infolge der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten von H_2 und HD kann die Änderung des elektrischen Widerstandes eines Hitzdrahtes zur Konzentrations - Bestimmung von Deuterium genutzt werden.

Erste Versuche zur Reduktion des $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ -Gemisches wurden von Arnett und Duggleby (180) mit CaH_2 durchgeführt. Eine wesentliche Verbesserung gelang G. Günther (181) mit seiner Apparatur.

6.3.4.2. Experimentelles

Die Proben wurden 16 Stunden bei 130°C im Hochvakuum ausgeheizt. Wie Versuche im Kapitel 3.4. belegen (TPD von TiO_2), ist bei diesen Bedingungen kein physisorbiertes Wasser mehr auf der Probe nachzuweisen.

Eine Beschreibung der experimentellen Arbeitsweise ist im Kapitel Analytik nachzulesen. Die Berechnung des aktiven Wasserstoffs erfolgte mit der Formel:

$$\text{aktiver Wasserstoff } (\mu\text{mol H/g}) = 2 \cdot C \cdot E_w / E_s$$

C = Konzentration an D_2O im rückgetauschten Wasser in $\mu\text{mol/ml}$

E_w = Einwaage des H_2O in Gramm

E_s = Einwaage der Probe in Gramm

Bedingt durch Fehlerquellen bei der Austauschprozedur und bei der Konstanthaltung der Reaktionstemperatur kann ein maximaler Fehler von ± 15 Prozent auftreten.

6.3.4.3. Ergebnisse

Untersucht wurden photochemisch mit Palladium und Platin belegte M/TiO_2 - Katalysatoren im Vergleich zu bei 200 und 500°C reduzierten M/TiO_2 -Proben (Abb. 6.23. und 6.24.). Überraschend sind die mit Pd/TiO_2 - Präparaten erzielten Ergebnisse. Mit zunehmender Belegungsmenge wächst die Anzahl der bestimmaren OH - Gruppen.

Mit Platin belegte TiO_2 - Katalysatoren zeigen unabhängig vom Metallgehalt annähernd die gleiche Zahl an oberflächenständigen OH - Gruppen.

Eine Beeinflussung der OH - Gruppen durch Reduktion mit Wasserstoff bei 500°C (SMSI-Proben) kann nicht mit Bestimmtheit ausgeschlossen werden.

Eine mögliche Erklärung für die niedrigen Werte der untersuchten M/TiO_2 - Katalysatoren im Vergleich zu unbelegtem TiO_2 P 25 V (480 $\mu\text{mol OH/g}$) könnte sein, daß die Edelmetalle einen Teil der TiO_2 - Oberfläche bedecken und somit die Anzahl der austauschbaren OH - Gruppen mehr oder weniger stark reduzieren. Es sind jedoch weitere Versuche notwendig, um aussagekräftige Beziehungen aufzustellen.

Tabelle 6.2.: Gehalt an aktivem Wasserstoff bei einigen M/TiO_2 - Katalysatoren

Probe	aktiver H
$\mu\text{mol M/g}$	$\mu\text{mol/g}$
15 Pt photochemisch	237
45 Pt photochemisch	223
200 Pt photochemisch	231/256
450 Pt photochemisch	197
18 Pd photochemisch	149
45 Pd photochemisch	224
70 Pd photochemisch	280
90 Pd photochemisch	203
145 Pd photochemisch	287/328
211 Pd photochemisch	476
11,1 Rh 200°C-H_2	191
11,1 Rh 500°C-H_2	198
14,8 Rh photochem.	190
15 Pt 200°C-H_2	177
15 Pt 500°C-H_2	140

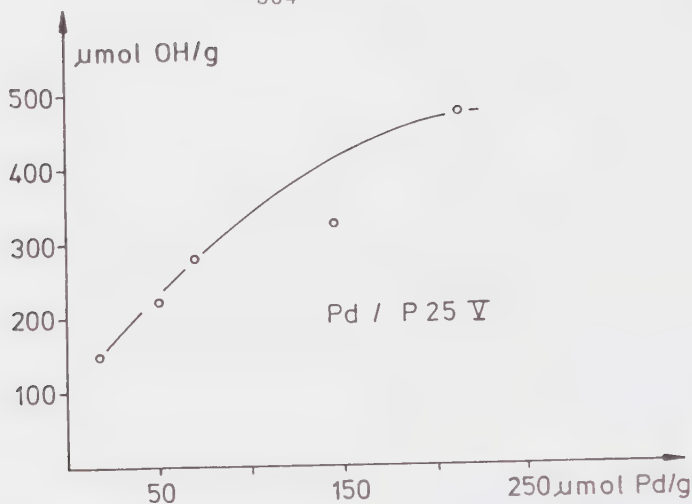


Abb. 6.23. Aktiver Wasserstoff (durch Deuteriumaustausch bestimmt) bei Pd/TiO₂-Katalysatoren als Funktion der Pd-Belegungsmenge.

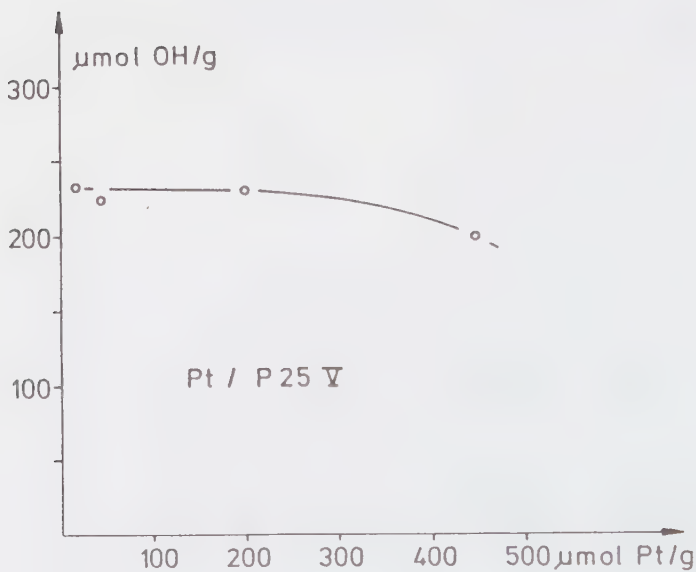


Abb. 6.24. Aktiver Wasserstoff (durch Deuteriumaustausch bestimmt) bei Pt/TiO₂-Katalysatoren als Funktion der Pt-Belegungsmenge.

6.3.5. Desorptionsverhalten von Pt/TiO₂ - Katalysatoren gegen Säure

6.3.5.1. Allgemeines

Stadler (72) konnte beweisen, daß bei photochemisch hergestellten M/TiO₂-Proben ein Teil des Edelmetalls in einer Oxidationsstufe größer als null vorliegt. Er versetzte die jeweiligen Präparate mit Salzsäure und ließ sie 17 Stunden unter Lichtausschluß schütteln. Unter Sauerstoff beobachtete er einen höheren Pt^{ox}-Anteil in der Lösung als unter Argon. Untersucht wurden photochemisch sowie bei 200 und 500°C im H₂ - Strom reduzierte Pt/TiO₂ - Proben.

6.3.5.1. Experimentelles

Die Präparate wurden mit 10 ml einer 1:1 verdünnten HCl während 16 Stunden unter Sauerstoff im Dunkeln geschüttelt. Da die Gefahr bestand, daß Platin unter diesen Bedingungen zu gelösten Chlorokomplexen oxidiert wird, wurde die gesamte Reaktion mit ln H₂SO₄ als Desorptionsmittel nochmals wiederholt.

6.3.5.2. Ergebnisse

Der berechnete Wert von 0,26 für das Desorptions - Verhältnis von Pt^{ox}:Pt^o unter Sauerstoff entspricht dem von Stadler (72) gemessenen Verhältnis von etwa 0,25.

Abbildung 6.25. zeigt die abgelöste Platinmenge in Abhängigkeit von der Belegung (photochemisch hergestellte Proben).

In Abbildung 6.26. findet man die abgelöste Platinmenge in Prozent in Abhängigkeit von der Belegung. Diese Graphik gilt für bei 200°C mit Wasserstoff reduzierte Pt/TiO₂ - Proben. Man erkennt, daß in H₂SO₄ deutlich weniger Pt^{ox} desorbiert wird als in HCl.

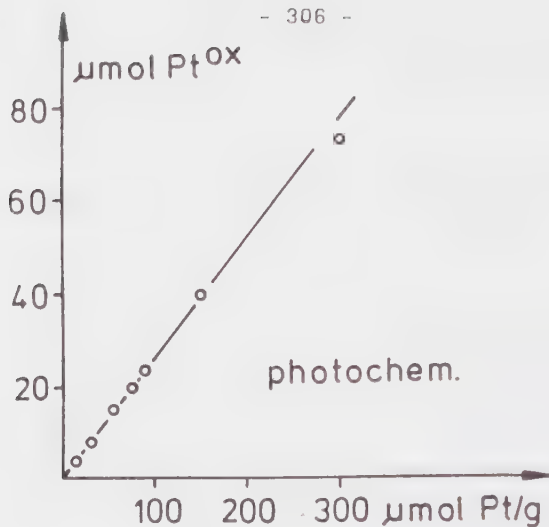


Abb. 6.25. Mit HCl (1:1) desorbierbarer Anteil Pt (II/IV) aus photochemisch hergestellten Pt/TiO₂-Proben.

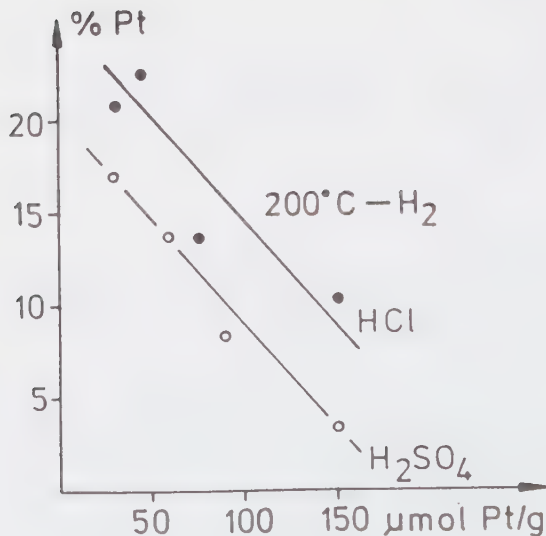


Abb. 6.26. Abgelöste Pt-Menge in Prozent bei mit H₂ bei 200°C reduzierten Pt/TiO₂-Proben. In H₂SO₄ wird deutlich weniger Pt^{ox} desorbiert als in HCl.

Wie aus den unten aufgeführten Ergebnissen (1:1 HCl) hervorgeht, hängt die desorbierte Pt - Menge nicht nur von der Herstellungsart, sondern vermutlich auch von deren Dauer ab.

Tabelle 6.3.: desorbierte Pt - Menge in Prozent (1:1 HCl)

Belegung $\mu\text{mol Pt/g}$	Herstellungsart und Dauer	Pt ^{ox} in Prozent
15	500°C-H ₂ - 2,0 h	23
30	500°C-H ₂ - 2,75 h	17
45	500°C-H ₂ - 3,5 h	12
60	500°C-H ₂ - 2,0 h	9
75	500°C-H ₂ - 3,0 h	10
90	500°C-H ₂ - 2,0 h	20
150	500°C-H ₂ - 1,75 h	13
30	200°C-H ₂ - 2,0 h	21
45	200°C-H ₂ - 2,25 h	23
60	200°C-H ₂ - 2,0 h	10
75	200°C-H ₂ - 2,0 h	14
90	200°C-H ₂ - 3,0 h	10
150	200°C-H ₂ - 3,0 h	10
15	photochemisch	26
30	photochemisch	27
60	photochemisch	25
75	photochemisch	27
90	photochemisch	26
151	photochemisch	26
300	photochemisch	24
Pt-Mohr		4

6.3.6. UV - VIS - Reflexions - Spektroskopie an M/TiO_2 - Katalysatoren

6.3.6.1. Allgemeines

Die Reflexions - Spektroskopie eignet sich zur Untersuchung der Lichtadsorption lichtundurchlässiger Körper und wird meist in solchen Fällen angewandt, in denen die Transmissions - Spektroskopie versagt. Anstelle der Durchlässigkeit tritt als Meßgröße das Reflexionsvermögen (Verhältnis der von der Probe reflektierten zur auftreffenden Lichtintensität). Es werden grundsätzlich zwei Arten der Reflexion unterschieden:

- Reguläre Reflexion an spiegelenden Oberflächen
- Diffuse Reflexion an matten Oberflächen, bei der das reflektierte Licht unabhängig von den Bestrahlungsbedingungen gleichmäßig über alle Raumrichtungen verteilt ist.

Die diffuse Reflexions - Spektroskopie kann im sichtbaren und UV - Bereich als Untersuchungs - Methode herangezogen werden. Ein undurchsichtiger matter Körper erscheint farbig, wenn er Licht verschiedener Wellenlänge unterschiedlich stark reflektiert, d.h. auch unterschiedlich stark absorbiert. Als Grenzfälle ergeben sich der weiße Körper, der Licht jeder Wellenlänge vollständig reflektiert, also nicht absorbiert, und der schwarze Körper, der Licht aller Wellenlängen absorbiert. Reflexion und Absorption hängen offensichtlich voneinander ab, und es ist die Aufgabe der Theorie, diese beiden Größen miteinander zu verknüpfen.

Die Mie'sche Theorie (182) ging von einer ebenen Wellenfront aus, die auf optisch isotrope Kugeln großen Abstands treffen.

Sie liefert als Ergebnis den Streuquerschnitt und den Absorptionsquerschnitt der betreffenden Teilchen.

Die Theorie von Kubelka und Munk (183, 184) beschreibt die Vielfachstreuung an eng gepackten Teilchen verschiedener Form und Größe. Die Kubelka - Munk - Funktion stellt eine

Beziehung zwischen dem Reflexionsvermögen R_{∞} , dem Streukoeffizienten s und dem Absorptionskoeffizienten k auf:
$$F(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / 2 R_{\infty} = K/S$$

Dabei ist R_{∞} das sogenannte absolute diffuse Reflexionsvermögen, d.h. der Quotient von diffus reflektierter zu einfallender Strahlung.

Aus experimentellen Gründen mißt man in der Regel nicht das absolute, sondern das auf einen gut reflektierenden Standard bezogene relative Reflexionsvermögen.

Ist R_{∞} des Standards bekannt, so lassen sich die gemessenen Relativwerte auf absolute Werte umrechnen.

Die von Kubelka und Munk aufgestellten Theorien haben sich für praktische Zwecke bestens bewährt. Eine Reihe von Untersuchungen wurden durchgeführt, und dabei auf spezielle experimentelle Fehler aufmerksam gemacht (185 - 190). So ist es nötig, daß die Probenoberfläche zwar eben, aber nicht glänzend ist. Es sollen keine zu groben Pulverteilchen vermessen werden, außerdem muß eine genügend große Schichtdicke vorliegen. Vielfachreflexion zwischen Probendeckglas und Probe ist zu vermeiden, ebenso eine zu starke Eigenabsorption des Vergleichsstandards.

Das Hauptaugenmerk der vorliegenden Untersuchungen lag nicht auf absolutem Reflexionsvermögen, sondern in der Konstellation der Bandkanten und der Absorptionsmaxima von M/TiO_2 - Proben.

6.3.6.2. Experimentelles

Die zu messenden Pulver - Proben wurden in 1 - 5 mm Küvetten aus Quarzglas gefüllt. Vorversuche hatten ergeben, daß eine Schichtdicke von 1 mm noch ausreichend ist. Eine einheitliche und ebene Schicht der Proben erhielt man durch wiederholtes "Klopfen" der Küvetten auf Holz.

Als Weißstandard verwendete man eine BaSO_4 - Platte, die bei allen Messungen durch eine Quarzglas - Scheibe geschützt wurde.

Wurde gegen BaSO_4 gemessen, so erfolgte zuerst ein gegenseitiges Abgleichen zweier BaSO_4 - Platten, bei Messung gegen TiO_2 P 25 V wurden zwei als Standardproben mit TiO_2 P 25 V gefüllte Küvetten gegeneinander abgeglichen.

Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter Luftzutritt im Absorptionsmodus durchgeführt. Dabei wird die Absorption als Funktion $-\log (R_{\text{Probe}}/R_{\text{Standard}})$ gegen die Wellenlänge aufgetragen (R =Remission).

6.3.6.3. Ergebnisse

Untersucht wurden M/TiO_2 - Proben, unabhängig von ihrer Herstellungsart (Abb. 6.27.-6.38.).

UV - VIS - Reflexions - Spektren von photochemisch mit Rhodium, Ruthenium und Platin belegten TiO_2 - Präparaten besitzen ein gemeinsames Kennzeichen: eine allmähliche Zunahme der Absorption im Bereich zwischen 400 und 800 nm. Pd/TiO_2 - Katalysatoren weisen im gleichen Wellenlängen - Bereich eine konstante Absorption auf, während Ag/TiO_2 - Proben ein Absorptions - Maximum besitzen.

UV - VIS - Reflexions - Spektren von bei 500°C mit H₂ reduzierten Pd/TiO₂ zeigen höhere Absorptionswerte als vergleichbare Aufnahmen von photochemisch oder bei 200°C mit H₂ hergestellten Pd/TiO₂ - Proben.

Allen M/TiO₂ - Spektren gemeinsam ist eine zunehmende Absorption im Bereich zwischen 400 und 800 nm mit steigender Belegungsmenge.

In den Abbildungen 6.39.-6.43. wurde die Remission bei einer bestimmten Wellenlänge als Funktion der Belegungsmenge dargestellt. Gemessen wurde jeweils gegen BaSO₄ als Weißstandard. Bei allen M/TiO₂ - Proben sinkt die prozentuale Remission mit steigender Belegung.

Unter der Voraussetzung, daß die Präparate unter identischen Bedingungen hergestellt werden, können diese Kurven zur Ermittlung der Belegungsmenge dienen.

W. Schulze et al. (263) fanden einen Zusammenhang zwischen der Lichtabsorption im UV - VIS - Bereich und der entsprechenden Ag - Cluster - Größe. Sie beobachteten mit zunehmender Teilchengröße eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu höheren Wellenlängen (kleinerer Energie).

In den hier veröffentlichten Ag/TiO₂ - Spektren kann mit zunehmender Belegungsmenge ebenfalls eine Verschiebung der Absorptionsmaxima zu höheren Wellenlängen festgestellt werden. Dies würde eine Zunahme der Teilchengröße mit der Belegungsmenge bedeuten.

Damit sind die aufgenommenen Kurven ein Beweis für den in Kapitel 4.4. vorgeschlagenen Edelmetall - Abscheidungsmechanismus.

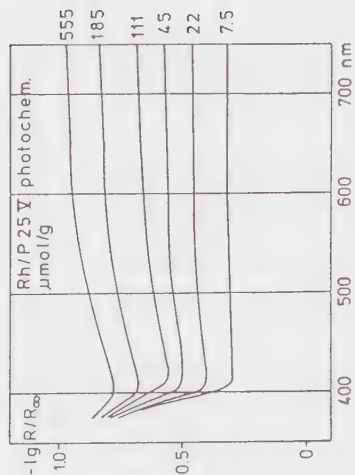


Abb. 6.28. UV-VIS-Spektren von Rh/TiO₂-Proben unterschiedlicher Rh-Belagung. Gemessen im "Absorptionsmodus"; Weißstandard: BaSO₄

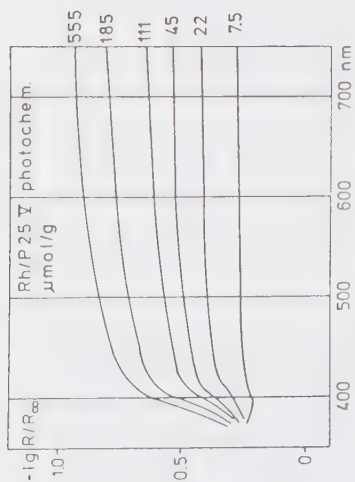


Abb. 6.27. UV-VIS-Spektren von Rh/TiO₂-Proben unterschiedlicher Rh-Belagung. Gemessen im "Absorptionsmodus"; Weißstandard: TiO₂ P 25 V

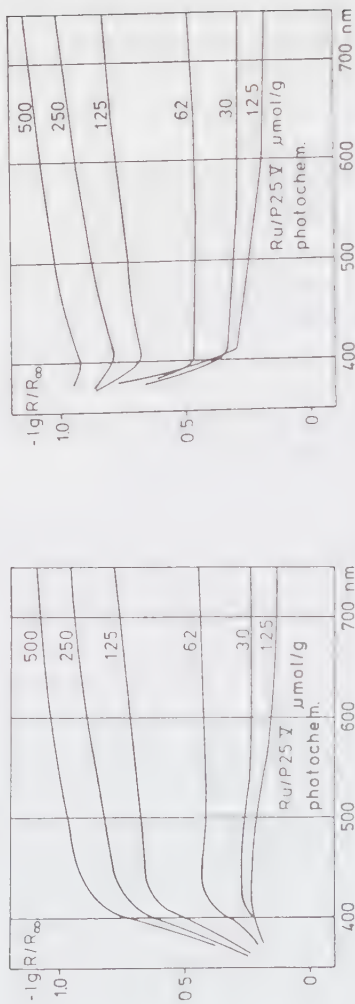


Abb. 6.30. UV-VIS-Spektren von Ru/TiO₂-Proben unterschiedlicher Ru-Belagung. Gemessen im "Absorptionsmodus"; Weißstandard: BaSO₄

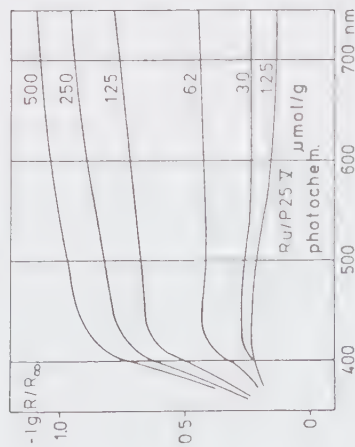


Abb. 6.29. UV-VIS-Spektren von Ru/TiO₂-Proben unterschiedlicher Ru-Belagung. Gemessen im "Absorptionsmodus"; Weißstandard: TiO₂ P 25 V

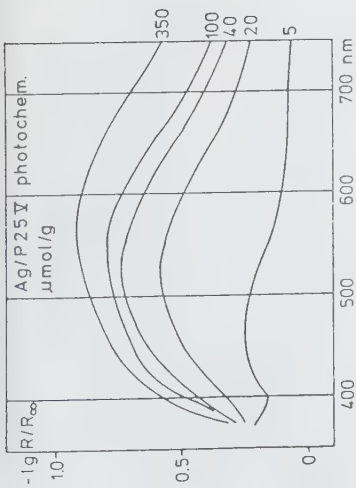


Abb. 6.31. UV-VIS-Spektren von Ag/TiO₂-Proben unterschiedlicher Ag-Beladung. Gemessen im "Absorptionsmodus"; Weißstandard: TiO₂ P 25 V

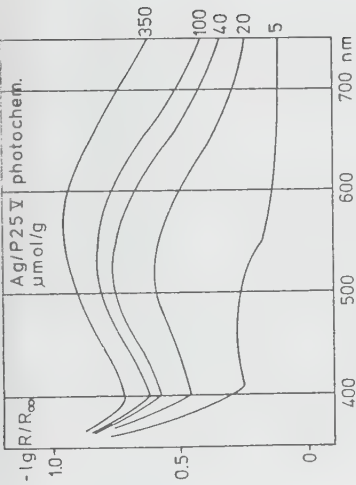


Abb. 6.32. UV-VIS-Spektren von Ag/TiO₂-Proben unterschiedlicher Ag-Beladung. Gemessen im "Absorptionsmodus"; Weißstandard: BaSO₄

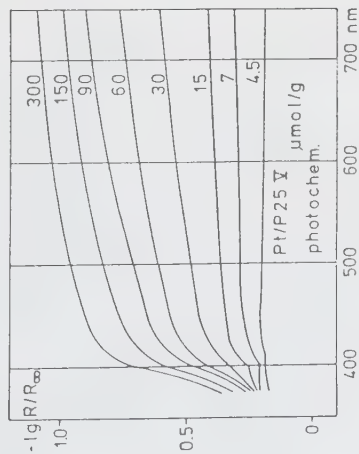


Abb. 6.33. UV-VIS-Spektren von Pt/TiO₂-Proben unterschiedlicher Pt-Beladung. Gemessen im "Absorptionsmodus"; Weißstandard: TiO₂ P 25 V

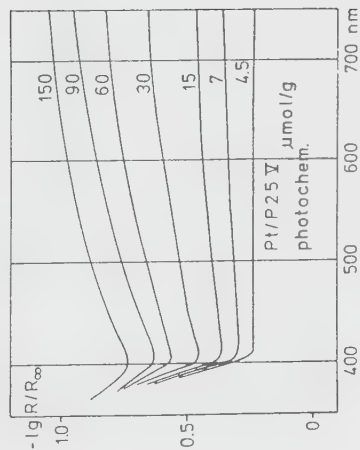


Abb. 6.34. UV-VIS-Spektren von Pt/TiO₂-Proben unterschiedlicher Pt-Beladung. Gemessen im "Absorptionsmodus"; Weißstandard: BaSO₄

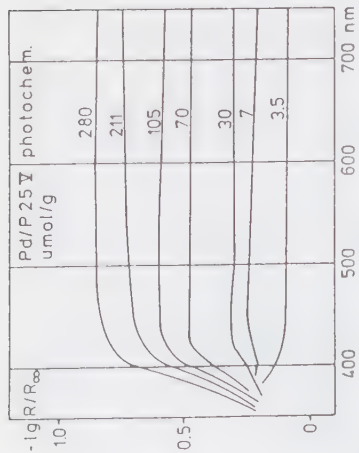


Abb. 6.35. UV-VIS-Spektren von Pd/TiO₂-Pröben unterschiedlicher Pd-Beladung. Gemessen im "Absorptionsmodus". Weißstandard: TiO₂ P 25 V

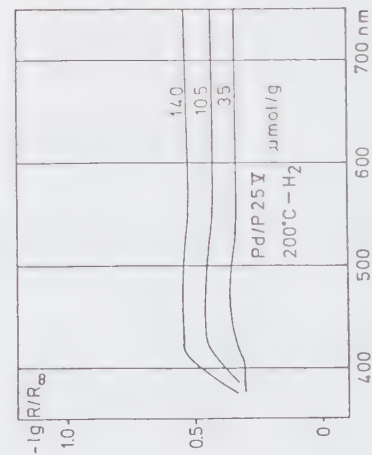


Abb. 6.37. UV-VIS-Spektren von Pd/TiO₂-Pröben unterschiedlicher Pd-Beladung. Gemessen im "Absorptionsmodus". Weißstandard: TiO₂ P 25 V

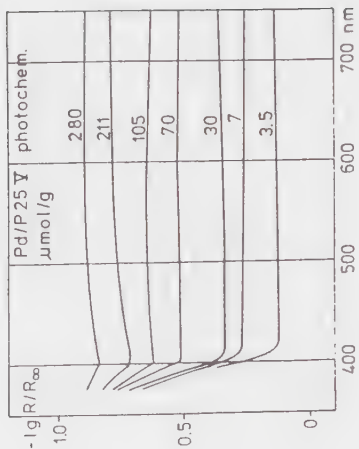


Abb. 6.36. UV-VIS-Spektren von Pd/TiO₂-Pröben unterschiedlicher Pd-Beladung. Gemessen im "Absorptionsmodus". Weißstandard: BaSO₄

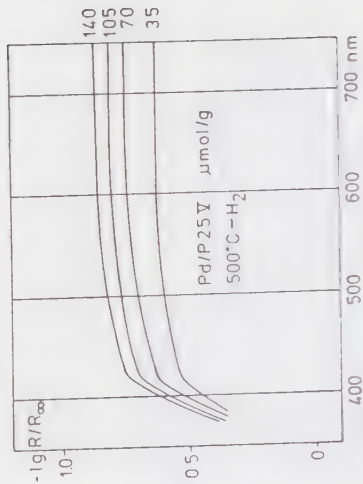


Abb. 6.38. UV-VIS-Spektren von Pd/TiO₂-Pröben unterschiedlicher Pd-Beladung. Gemessen im "Absorptionsmodus". Weißstandard: TiO₂ P 25 V

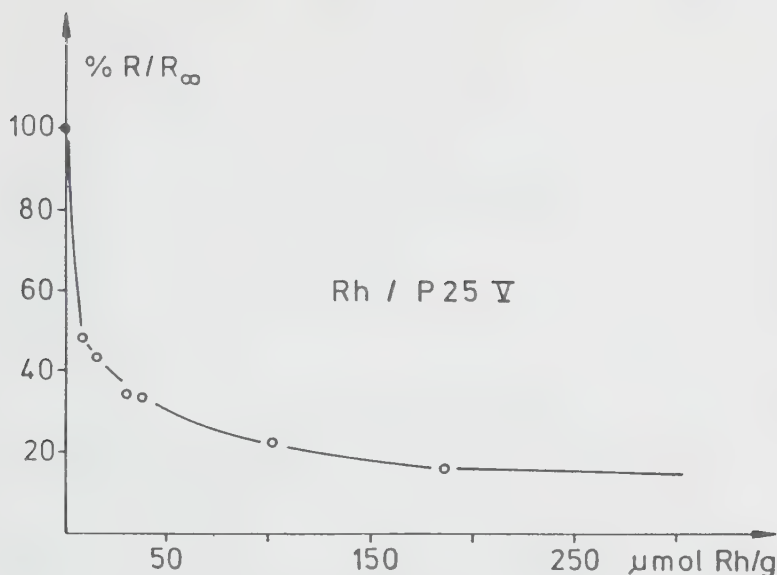


Abb. 6.39. Remission einiger Rh/TiO₂-Proben mit unterschiedlichem Rh-Gehalt bei 600 nm als Funktion der Rh-Belegungsmenge. Weißstandard: BaSO₄

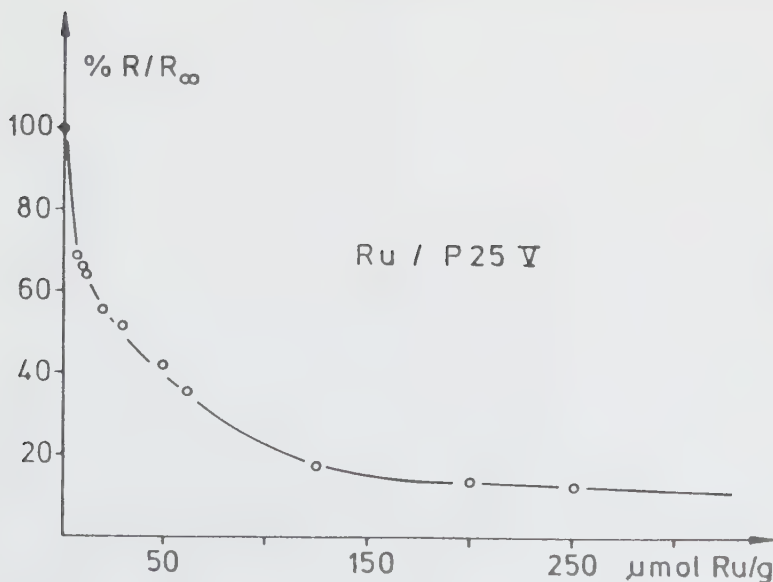


Abb. 6.40. Remission einiger Ru/TiO₂-Proben mit unterschiedlichem Ru-Gehalt bei 600 nm als Funktion der Ru-Belegungsmenge. Weißstandard: BaSO₄

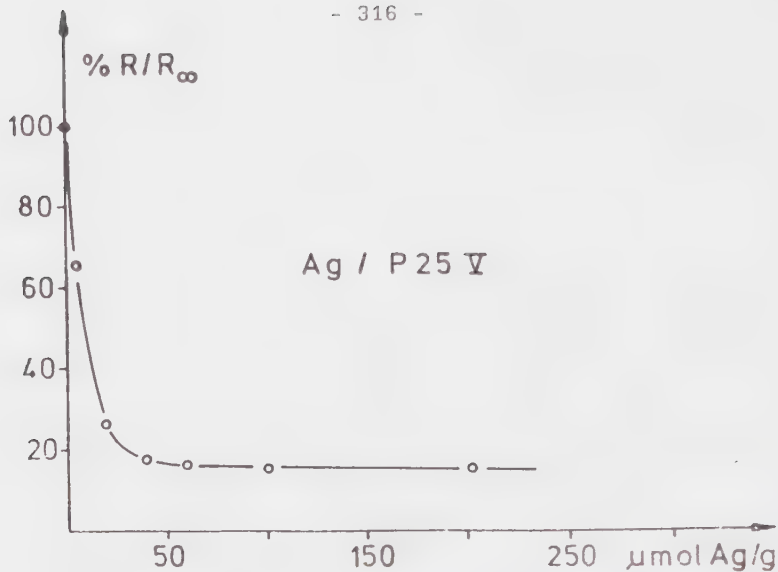


Abb. 6.41. Remission einiger Ag/TiO₂-Proben mit unterschiedlichem Ag-Gehalt bei 600 nm als Funktion der Ag-Belegungsmenge. Weißstandard: BaSO₄

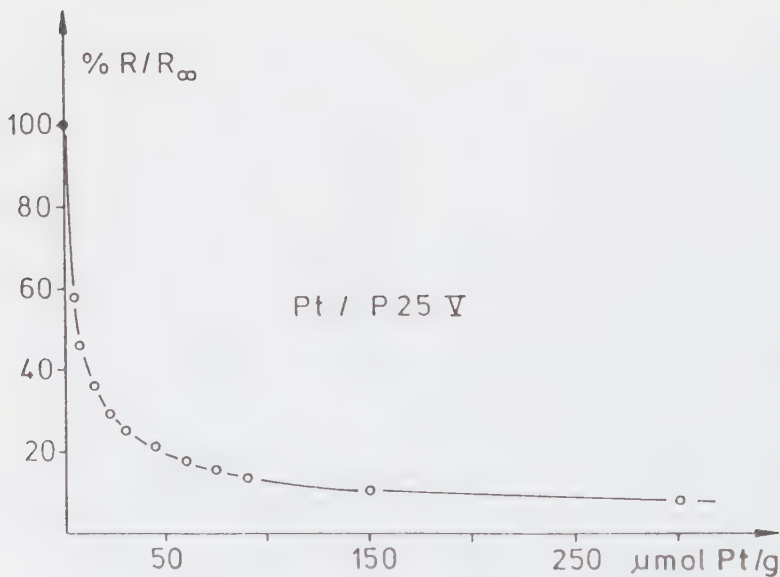


Abb. 6.42. Remission einiger Pt/TiO₂-Proben mit unterschiedlichem Pt-Gehalt bei 600 nm als Funktion der Pt-Belegungsmenge. Weißstandard: BaSO₄

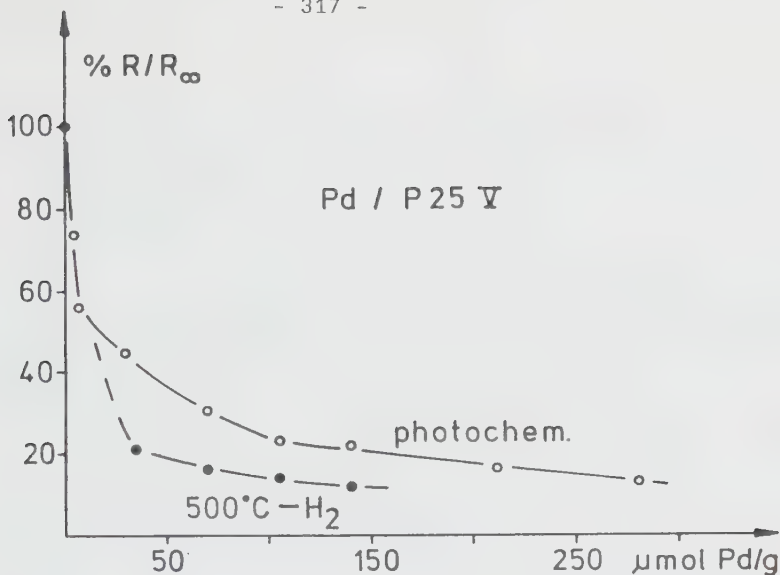


Abb. 6.43. Remission einiger Pd/TiO₂-Proben mit unterschiedlichem Pd-Gehalt bei 600 nm als Funktion der Pd-Belegungsmenge. Weißstandard: BaSO₄

7.M/TiO₂ - Katalysatoren - Diskussion

Die Ergebnisse der katalytischen Aktivität von M/TiO₂ - Proben werden vor allem unter dem Aspekt der Donator - und Akzeptor - Reaktion (nach Schwab) diskutiert.

Nach der Schwab'schen Theorie (137) sollen Elektronen vom Metall ins TiO₂ immittiert werden, dort Defektelektronen neutralisieren und damit das Valenzband nach unten verbiegen und es in der Randzone damit vom Fermi - Niveau entfernen. Damit wird die Aktivierungsenergie für Donator - Reaktionen erhöht bzw. für Akzeptor - Reaktionen erniedrigt. Allerdings hängt der Elektronenfluß von der relativen Lage der Bänder und den betreffenden Austrittsarbeiten ab (140, 267, 268, 270, 271).

Werden nun M/TiO₂ - Katalysatoren mit UV - Licht einer Wellenlänge kleiner als die der Bandlücke bestrahlt, so bilden sich Elektron - Defektelektron - Paare. Durch die negative Raumladung und die Bandverbiegung des Valenzbandes nach unten werden Elektronen - Defektelektronen - Paare räumlich getrennt. Die Defektelektronen wandern ins Kristallinnere, während die Elektronen sich zur Oberfläche bewegen. Dieser Vorgang wird jedoch nur in unmittelbarer Umgebung der auf der TiO₂ - Oberfläche befindlichen Metallteilchen ablaufen.

Die restliche, nicht mit Edelmetall wechselwirkende TiO₂ - Oberfläche sollte weiterhin eine Bandverbiegung nach oben aufweisen. Nach Photoanregung tritt auch hier eine Trennung der Elektronen - Defektelektronen - Paare ein, und zwar in der Art, daß Elektronen ins Kristallinnere, Defektelektronen zur Oberfläche wandern.

Bei der Katalyse - Diskussion soll vor allem der Effekt, der durch Edelmetallteilchen hervorgerufen wird (Bandverbiegung nach unten), genauer untersucht werden.

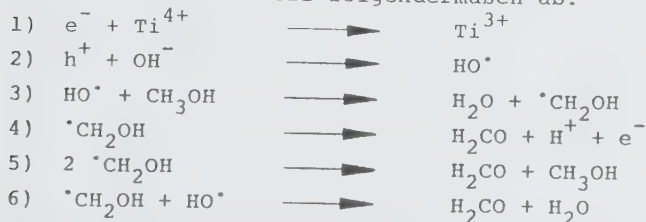
Bevor auf die einzelnen Reaktionen näher eingegangen wird, soll die Abhängigkeit der Metallteilchengröße von der Wechselwirkung zwischen TiO_2 und dem betreffenden Edelmetall geklärt werden.

Bei der photochemischen Metall - Abscheidung von Silbersalzen an TiO_2 konnte im ersten Reaktionsschritt eine starke Ag - Adsorption beobachtet werden, der eine fast gleichzeitige Bildung von Ag - Keimen folgt. Ein Anwachsen dieser Ag - Keime ist nur dann möglich, falls noch genügend Edelmetall vorhanden ist. Man erhält also, je nach Metallmenge, mehr oder weniger große Metallteilchen.

Auch Stadler (72) fand bei der Metallteilchengrößen - Bestimmung mit CO, daß die Größe der Metallpartikel mit der Belegungsmenge zunimmt.

Die Wechselwirkungen zwischen Metall und Titandioxid werden umso größer sein, je schwächer die metallischen Eigenschaften der Edelmetallpartikel sind, was gleichzeitig eine geringe Metallteilchengröße bedingt.

Die Oxidation von Methanol an TiO_2 durch UV - Bestrahlung läuft unter Stickstoff folgendermaßen ab:



Natürlich muß an Metall - TiO_2 - Grenzflächen ein anderer Reaktionsmechanismus diskutiert werden, da bei UV - Bestrahlung aufgrund der Bandverbiegung nach unten eine Elektronen-

anreicherung an der Metall - Oberfläche stattfinden wird. Sicher scheint, daß die Menge des Metalls einen großen Einfluß auf die Formaldehyd - Produktion besitzt. So beobachtet man mit zunehmender Belegung einen Rückgang der Formaldehydmenge (Ausnahme: Platin). Dieser Rückgang ist verständlich, wenn man bedenkt, daß mit höherem Metallgehalt größere Metallteilchen auf der TiO_2 - Oberfläche entstehen. Je größer die Teilchen werden, umso eher zeigen sie auch die Eigenschaften des reinen Metalles, d.h. bei kleinen Belegungsmengen bzw. kleinen Metallpartikeln werden die Wechselwirkungen zwischen der TiO_2 - Oberfläche und dem darüber haftenden Edelmetall am stärksten sein und daher von der Schwab'schen Theorie abweichen. Mit zunehmendem Wachstum der Teilchen werden auch die metallischen Eigenschaften stärker, so daß für diese Partikel die Schwab'sche Theorie zutrifft. Der Rückgang der Formaldehyd - Produktion beruht sicherlich auf der Abnahme aktiver TiO_2 - Zentren durch Bedeckung des Edelmetalls, andererseits ist es auch möglich, daß bereits gebildeter Formaldehyd an der Metall - Oberfläche wieder reduziert wird und daher eine andere Produktverteilung auftritt.

In der Gasphase auftretender Wasserstoff kann durch Reaktion von Ti^{3+} mit H^+ entstehen. Die Ti^{3+} - Ionen werden bevorzugt an der elektronenreichen M/TiO_2 - Grenzfläche gebildet.

Durch die starke Wechselwirkung zwischen TiO_2 - Oberfläche und Metallteilchen geringer Größe (kleine Belegung) ist eine kleine Aktivitäts - Steigerung denkbar, wie sie auch in den betreffenden Abbildungen zu beobachten ist.

Quantenausbeuten größer als 1, wie sie bei Platin und Palladium (bei kleiner Belegungsmenge) gefunden werden, deuten auf Radikal - Reaktionen. Denkbar wäre eine homolytische Spaltung von CH_3OH in $\text{H}^\bullet$ und $^\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ mit anschließender Elektronenabgabe ans Metall. Die Reaktion von $^\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ mit $^\bullet\text{OH}$ und darauf folgender H_2O - Abspaltung würde zu H_2CO führen.

Ergebnisse an Platin und Palladium unterstützen diese Vermutung, da beide Metalle auch ohne Träger in der Lage sind Formaldehyd aus Methanol zu produzieren.

Einfacher scheinen die Verhältnisse bei der Oxidation von SO_2 zu SO_3 zu sein. Unter der Annahme, daß die Aktivierung von Sauerstoff der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und es sich damit um eine Akzeptor - Reaktion handelt, sollte ein Unterschied in der Aktivierungsenergie für sehr niedrig und hochbelegte Pd/TiO_2 - Katalysatoren erkennbar sein. Dies trifft jedoch nicht zu. Möglicherweise sind die untersuchten Proben bereits zu hoch belegt, um konkrete Abweichungen feststellen zu können, oder die Abweichungen sind so gering, daß sie innerhalb der Fehlergrenze liegen.

Zwischen photochemisch, bei 200° und bei 500°C mit Wasserstoff reduzierten Katalysatoren treten unterschiedliche Aktivierungsenergien auf. So besitzen die als SMSI - Proben bezeichneten Präparate die höchsten und die bei 200°C in Wasserstoff reduzierten Pd/TiO_2 - Proben die geringsten Aktivierungsenergien.

Den größten Anteil an reduzierter TiO_2 - Oberfläche (Ti^{3+} - Ionen) besitzen SMSI - Präparate, gefolgt von photochemisch hergestellten M/TiO_2 - Proben. Eine Erhöhung der Ti^{3+} - Menge bedeutet gleichzeitig eine Erhöhung des Fermi - Niveaus bezüglich der TiO_2 - Partikel. Der Elektronenfluß vom Edelmetall zum TiO_2 wird deshalb geringer und damit die Bandabiegung schwächer, die Aktivierungsenergie für Akzeptor - Reaktionen höher. Mit diesem einfachen Modell können die Ergebnisse der SO_2 - Oxidation korrekt erklärt werden.

Bei der Bestrahlung von chloridhaltigen organischen Substanzen sollte eine Zersetzung durch Leitungselektronen in Betracht gezogen werden.

Die vor allem bei Chloressigsäure beobachteten höheren Chloridwerte im Vergleich zu unbelegtem TiO_2 P 25 V weisen auf eine Beteiligung der Leitungselektronen hin. Wenn man die bereits mehrmals beschriebene Bandverbiegung nach unten an M/TiO_2 - Grenzflächen voraussetzt, so findet man bei UV - Bestrahlung eine Anreicherung von Elektronen an der Oberfläche. Die durch zunehmende Edelmetall - Belegung bewirkte Steigerung der Chloridproduktion, kann nur durch die Ladungsanhäufung auf der Oberfläche erklärt werden, was einen Reaktionsmechanismus durch Elektronen an M/TiO_2 - Grenzflächen bedingt. An der übrigen "ungestörten" TiO_2 - Oberfläche ist weiterhin ein Mechanismus durch Defektelektronen möglich. Dieser Befund erklärt auch die niedrigen H_2CO - Werte im Vergleich zu unbelegtem TiO_2 .

Auch bei Chlorethanol scheint ein Reaktionsmechanismus über Elektronen wahrscheinlich, da die Chloridproduktion durch Edelmetall - Belegung ansteigt.

Bei 2- und 3-Chlorpropionsäure sind die Verhältnisse aufgrund der größeren Länge der Moleküle etwas komplizierter. Die Adsorption der Moleküle erfolgt vorwiegend über die Säuregruppe. Tritt ein Elektronentransfer vom TiO_2 zum Adsorptiv ein, so sind eine Reihe von Zersetzungsreaktionen möglich, unter anderem auch die Abspaltung von Chlorid. Nur durch die Analyse aller Reaktionsprodukte wäre eine eindeutige Aussage über den Reaktionsverlauf denkbar und damit auch über die Beteiligung von Elektronen und Defektelektronen.

Die Oxidation von NH_3 in wässriger Lösung zu Nitrit und Nitrat beginnt mit der Adsorption von Ammoniak an Lewis - Säure - Zentren der M/TiO_2 - Oberfläche. Wie bereits bei unbelegtem TiO_2 bewiesen wurde, ist die Gegenwart von Sauerstoff für die Oxidation nicht notwendig. Wahrscheinlich ist ein Angriff von OH - Radikalen am adsorbierten NH_3 - Teilchen mit

anschließender Desorption von H_2O . Weitere Angriffe von OH - Radikalen mit nachfolgender H_2O - Desorption führen zu Nitrit und Nitrat. Die Gesamtreaktionen lauten:



Die OH - Radikale entstehen durch Reaktion oberflächenständiger Hydroxylgruppen mit Defektelektronen. Da es sich um einen der Donor - Reaktion verwandten Reaktionstyp handeln sollte, wird mit zunehmender Metallbelegung eine geringere Nitrit - bzw. Nitrat - Bildungsmenge erwartet. Genau dies wurde gefunden. Mit steigendem Metallgehalt geht die Nitrit - und Nitrat - Produktion zurück.

Bei sehr kleinen Metallbelegungen zeigen einige Katalysatoren ein Maximum in der NH_3 - Oxidation. Dieses Maximum ist vermutlich auf die starken Wechselwirkungen von kleinen Metallpartikeln mit der TiO_2 - Oberfläche zurückzuführen.

Das Verhältnis von Nitrit zu Nitrat wird dadurch bestimmt, wie schnell gebildetes Nitrit dem Zugriff weiterer OH - Radikale entzogen werden kann.

Schwieriger zu interpretieren ist die photochemische Reaktion von M/TiO_2 - Proben in Nitritlösungen. Aufgrund der Schwab'schen Theorie sollte mit wachsendem Metallgehalt eine höhere Ausbeute an reduziertem Produkt (NH_3) zu erwarten sein, als mit unbelegtem TiO_2 P 25 V. Überraschenderweise zeigt TiO_2 selbst innerhalb der ersten Stunde eine starke Photoreduktion, die mit fortschreitender Bestrahlungsdauer immer schwächer wird. Die Oxidation von Nitrit zu Nitrat wächst dagegen während der gesamten UV - Bestrahlung fast linear.

Man erhält zwar bei allen M/TiO_2 - Katalysatoren höhere NH_3 - Werte, im Vergleich zu unbelegtem P 25 V, jedoch müßten sie durch die Bandverbiegung nach unten erheblich größer sein.

Auch die in allen Kurven beobachteten Maxima, bei kleinen Metallgehalten, passen nicht in das Bild von eindeutigen Donor - und Akzeptor - Reaktionen. Andererseits muß nicht nur die Konkurrenzreaktion Nitrit - Reduktion - Oxidation beachtet werden, sondern auch die mehr oder weniger sofortige Wiederoxidation von gebildetem Ammoniak. Weiterhin zu berücksichtigen ist das schlechte Adsorptionsverhalten von Nitrit und Nitrat im Vergleich zu Ammoniak.

Ein eindeutiger Reaktionsmechanismus kann nicht postuliert werden, da dieser durch das bei der Reaktion immer wieder neu entstehende Potentialgleichgewicht beeinflusst wird.

Bei der Hydrierung von Cyclohexen zu Cyclohexan handelt es sich um eine Donor - Reaktion, die durch die Bandverbiegung nach unten eine Desaktivierung erfahren müßte. Diese Desaktivierung sollte bei der Probe am geringsten sein, die auch die kleinste Bandverbiegung aufweist. Bei gleicher Belegungsmenge geht die Bandverbiegung mit zunehmenden Ti^{3+} - Gehalt zurück, da das Fermi - Niveau auf der TiO_2 - Seite erhöht wird und somit ein geringerer Elektronenzufluß vom Edelmetall erfolgt. Aus diesen energetischen Gründen sollten die SMSI - Proben die aktivsten Katalysatoren sein, gefolgt von photochemisch hergestellten M/TiO_2 - Präparaten. Allerdings ist bekannt, daß SMSI - Proben bei Hydrierungen und Hydrogenolyse - Reaktionen einen starken Aktivitätsverlust erleiden, der durch die Bedeckung des Edelmetalls durch TiO_x strukturell erklärt werden kann. Die erwarteten Ergebnisse wurden auch experimentell gefunden. SMSI - Katalysatoren zeigten sich am wenigsten aktiv. Den größten Umsatz erzielten photochemisch gebildete M/TiO_2 - Proben, gefolgt von den bei $200^\circ C$ in H_2 reduzierten Katalysatoren, was mit der oben beschriebenen Theorie übereinstimmt.

Ebenso wie die Hydrierung von Cyclohexen wurde die Cyclohexandehydrierung ohne Beteiligung von UV - Licht durchgeführt. Die beobachtete starke Desaktivierung bei SMSI - Katalysatoren steht in Übereinstimmung mit Literatur - Ergebnissen. Die photochemisch hergestellten M/TiO_2 - Proben bevorzugen je nach Metall und Belegungsmenge (also Teilchengröße) die Dehydrierung oder die Hydrogenolyse. Das unterschiedliche Verhalten in Bezug auf die Hydrogenolyse- und Dehydrierungsaktivität läßt sich mit dem Ensemble - Modell erklären (272, 273). Bei der Hydrogenolyse nimmt man eine intermediäre Chemisorption der Wasserstoffmangelverbindung (C_nH_x) an aktiven Metall - Zentren an (struktur - sensitive Reaktion). Die Dehydrierung zu Benzol ist strukturell nicht so anspruchsvoll. Deshalb geht die Hydrogenolyse vielleicht um so besser, je größer die Teilchen sind, während die Benzolbildung bei Rh/TiO_2 - Katalysatoren weniger von der Belegungsmenge abhängt. Trotz der geringen Unterschiede in den Aktivierungsenergien produzieren photochemisch und bei $200^\circ C$ in H_2 reduzierte Pd/TiO_2 - Katalysatoren bei etwa $350^\circ C$ erheblich mehr Benzol als vergleichbare SMSI - Proben. Möglicherweise befinden sich die bei $500^\circ C$ mit H_2 reduzierten Rh/TiO_2 - Präparate nicht vollständig im SMSI - Zustand (relativ hoher CO - Chemisorptionswert). Trotzdem ist das Verhältnis zwischen den bei 500 und den bei $200^\circ C$ reduzierten Proben für die Benzolbildung exakt das gleiche wie es in der Literatur für SMSI - und den bei $200^\circ C$ reduzierten Rh/TiO_2 - Katalysatoren beschrieben wurde (46).

Aus der Diskussion über die katalytische Aktivität der M/TiO_2 - Proben ist klar zu erkennen, daß nicht alle Ergebnisse im Sinne der Schwab'schen Theorie, also mit Donor - und Akzeptor - Reaktionen, erklärt werden können. Sicherlich ist der Effekt der relativen Elektronenenergien

bedeutend, gleichzeitig muß aber auch eine mögliche strukturelle Änderung in Betracht gezogen werden. Ebenso muß die Größe der Metallteilchen berücksichtigt werden, die für die Wechselwirkung mit der TiO_2 - Oberfläche entscheidend ist. Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse lassen sich also nicht durch ein einziges Phänomen interpretieren. Nur mit der Kenntnis über die Wechselwirkungen zwischen allen Phänomenen würde eine exakte Interpretation der Beobachtungen möglich sein.

8. Analytik

Alle angewandten spektralphotometrischen Methoden und die wichtigsten experimentellen Verfahren werden im folgenden kurz beschrieben.

Bei allen photometrischen Bestimmungen wurde eine Eichkurve aufgenommen. Die Gültigkeit des Lambert - Beer'schen Gesetzes wurde nur für den linearen Teil der Eichkurven angenommen. Traten Probleme bei der Arbeitsvorschrift auf, so sind diese unter dem Stichwort "Bemerkungen" abgehandelt.

8.1. Spektralphotometrische Verfahren

8.1.1. Ammoniak

Mit der Indophenolmethode lassen sich kleinste Ammoniakmengen spektralphotometrisch bestimmen. Die Unterschiede in den einzelnen Vorschriften (70, 244 - 247) bestehen hauptsächlich in der Wahl der das Hypochlorit liefernden Verbindung oder in der Temperatur des Thermostatisierbades.

Zu 1-10 ml der Probenlösung gibt man 5 ml von Lösung 1 (10 g Phenol und 50 mg Natriumnitroprussid/500 ml H_2O) und schüttelt danach ca. 30 sec heftig. Anschließend werden 5 ml von Lösung 2 hinzugefügt (5 g NaOH und 3,5 ml NaOCl/500 ml H_2O) und wiederum wird ca. 30 sec intensiv geschüttelt. Dann erwärmt man die Kolben 15 min lang bei 37°C im Wasserbad. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Meßkolben mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt, und die blauen Lösungen bei 625 nm in 1cm-Glasküvetten gegen eine Referenz vermessen, bestehend aus 15 ml Wasser und den Reagentien.

Bemerkungen:

Da die Reagentien nicht ausreichend reproduzierbar herzustellen sind, können die gesuchten Ammoniakkonzentrationen nicht direkt aus der Eichkurve abgelesen werden. Es müssen bei jeder Bestimmung mindestens zwei Standardproben bekannter Konzentration mitgemessen werden.

Lösung 1 und 2 sollten in dunklen Glasflaschen im Kühlschrank aufbewahrt werden, da sie geringe Haltbarkeit aufweisen.

Die blaue Farbe des Indophenolkomplexes bleibt über mehrere Stunden stabil, dann treten jedoch teilweise erhebliche Extinktionsänderungen auf.

Meßbereich: 50 nmol - 2000 nmol NH_3 /25 ml

8.1.2. Hydrazin

p-Dimethylaminobenzaldehyd liefert in Gegenwart von Salzsäure und Ethanol eine zur spektralphotometrischen Hydrazinbestimmung geeignete Gelbfärbung (248).

5-10 ml der Probenlösung werden mit 10 ml Reagenz (2,0 g p-Dimethylaminobenzaldehyd/100 ml Ethanol+10 ml konz. Salzsäure) versetzt und mit 1n HCl auf 25 ml aufgefüllt. Die Farbe wird nach 10 min stabil und ändert sich innerhalb von 5 Stunden nicht merklich. Man mißt bei 457 nm in 1cm-Küvetten gegen die Referenz, bestehend aus 10 ml Wasser, 10 ml Reagenz und 5 ml 1n HCl.

Bemerkung:

Die Reagenzlösung sollte unter Lichtausschluß aufbewahrt werden.

Meßbereich: 10 nmol - 100 nmol N_2H_4 /25 ml

Konzentration N_2H_4 /25 ml = $0,3472 \cdot E$

8.1.3.Nitrit

Die Bestimmung kleiner Nitritmengen erfolgt am besten mit Sulfanilsäure und α -Naphthol. Der Nachweis beruht auf einer Reaktion von Nitrit zu einem Azofarbstoff (249).

Zu 1-40 ml der Probenlösung wird 1 ml Sulfanilsäure (10 g Sulfanilsäure/100 ml H_2SO_4 konz.) hinzugefügt. Nach 10minütigem Stehen werden 0,5 ml α -Naphthollösung (3 g α -Naphthol/100 ml Eisessig) und 25 ml 25%iger wäßriger Ammoniak zugesetzt. Anschließend wird mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Die rote Farbe erscheint sofort und kann bei 512 nm in 1cm-Glasküvetten gegen die Referenz, bestehend aus Wasser und den beiden Reagentien, vermessen werden. Die rote Farbe ist über mehrere Stunden stabil.

Bemerkung:

Die beiden Reagenzlösungen sollten im Dunkeln aufbewahrt werden.

Meßbereich: 50 nmol - 1000 nmol Nitrit/50 ml

Konzentration Nitrit/50 ml = 1,5648 · E

8.1.4.Nitrat

Die spektralphotometrische Nitratbestimmung mit dem Strychnos - Alkaloid Brucin ist für kleinste Nitratmengen gut geeignet. Die Proben werden nach einer Arbeitsvorschrift für das deutsche Einheitsverfahren der Wasseruntersuchung (250) bestimmt.

Zu maximal 1 ml der Probe gibt man 1 ml Brucin - Lösung (1 g Brucin/50 ml Eisessig) und füllt anschließend mit 81%iger Schwefelsäure den Meßkolben auf 10 ml auf. Dann werden die Kolben 15 min lang bei 60°C im Wasserbad erwärmt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die gelbe Lösung bei 403 nm in 1cm-Glasküvetten gegen eine Referenz vermessen, bestehend aus 1 ml Wasser, 1 ml Brucinlösung und 8 ml 81%iger Schwefelsäure. Die Messungen erfolgten jeweils 15 min nach dem Herausnehmen aus dem Wasserbad, da das gelbe Kakothelin maximal 1 Stunde beständig ist.

Bemerkung:

Die Schwefelsäurekonzentration muß annähernd konstant gehalten werden, deshalb darf maximal 1 ml der Probe vermessen werden; ansonsten erfolgen erhebliche Abweichungen von der Eichgeraden. Die Brucinlösung sollte in einer dunklen Flasche aufbewahrt werden.

Wird Nitrat neben Nitrit bestimmt, so muß vor der Nitratbestimmung sämtliches Nitrit entfernt werden. Dies erfolgt am günstigsten durch Zusatz von 1-2 ml Amidosulfonsäure (2%ige Lösung in Wasser).

Meßbereich: 50 nmol - 500 nmol Nitrat/10 ml

Konzentration Nitrat/10 ml = $0,3718 \cdot E$

Fe²⁺ - Bestimmung

Mit 1,10-Phenanthrolin kann Fe²⁺ neben Fe³⁺ nachgewiesen werden.

1 ml der Probenlösung werden mit 2 ml Phenanthrolinlösung (0,1%ige Lösung in Wasser), 0,25 ml Pufferlösung (600 ml 1n Natriumacetatlösung + 360 ml 1n Schwefelsäure auf 1 Liter mit Wasser auffüllen) versetzt und mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Nach 30 min Stehen im Dunkeln wird die Extinktion in einer 1cm-Küvette bei 510 nm gegen die Referenz, bestehend aus 2 ml Phenanthrolinlösung, 0,25 ml Puffer-

lösung und Wasser, vermessen. Die rote Farbe ist im Dunkeln längere Zeit stabil.

Meßbereich: 50 nmol - 1000 nmol Fe^{2+} /25 ml

Konzentration Fe^{2+} /25 ml = $1,932 \cdot E$

8.1.6. Formaldehyd

Die Konzentration an Formaldehyd läßt sich durch eine Farbreaktion mit Chromotropsäure bestimmen (131, 251). Das Verfahren ist einfach und gut reproduzierbar.

1 ml Analysenlösung wird mit 1 ml Chromotropsäurelösung (200 mg Chromotropsäure/50 ml Wasser) versetzt. Danach füllt man mit 81%iger Schwefelsäure auf 10 ml auf. Nach 30 minütigem Erwärmen im Dunkeln auf 60°C und anschließendem 30 minütigem Abkühlen im Dunkeln auf Raumtemperatur wird in 1cm-Küvetten bei 570 nm gegen die Referenz vermessen.

Meßbereich: 100 nmol - 800 nmol H_2CO /10 ml

Konzentration H_2CO /10 ml = $0,63 \cdot E$

8.1.7. Phosphat

Die Methode mit Ascorbinsäure und Ammoniummolybdat kann für kleinste Phosphatmengen herangezogen werden (252 - 254).

Zu 1 ml der Probenlösung gibt man 1 ml 1n HCl und 10 ml Reagenzlösung (10%ige Ascorbinsäure + 0,42%ige Ammoniummolybdatlösung in 1n Schwefelsäure im Verhältnis: 1 Teil Ascorbinsäure und 6 Teile Molybdat). Die Lösungen werden 2 Stunden bei 45°C im Wasserbad erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Auffüllen mit Wasser auf 25 ml, werden die

blauen Lösungen bei 820 nm in 5mm-Küvetten gegen die Referenz vermessen. Die Haltbarkeit der blauen Farbe ist für mindestens 1 Stunde gewährleistet.

Meßbereich: 10 nmol - 1000 nmol Phosphat/25 ml

Konzentration Phosphat/25 ml = $1,8034 \cdot E$

8.1.8. Palladium

Mit Hilfe des intensiv gelb gefärbten Pd-THS-Komplexes (255) läßt sich die photometrische Pd-Bestimmung leicht durchführen.

Zu maximal 75 μmol Palladium werden 2 ml konz. Salzsäure gegeben und mit 10%iger wäßriger Thioharnstofflösung (THS) auf 25 ml aufgefüllt. Die intensiv gelbe Farbe des Komplexes bildet sich sofort und wird in 5mm-Küvetten bei 452 nm gegen die Referenz vermessen.

Bemerkung:

Verwendet man Pd-Konzentrationen, die größer als

75 $\mu\text{mol}/25\text{ ml}$ sind, kann bei Zugabe der THS-Lösung ein Ausfallen gelblicher Kristalle beobachtet werden. Durch vorsichtiges Erwärmen auf 30°C lassen sie sich wieder in Lösung bringen; beim erneuten Abkühlen scheiden sie sich nicht mehr ab.

8.1.9. Rhodium

In salzsaurer Lösung bildet Rhodium mit SnCl_2 einen intensiv rot gefärbten Komplex (256).

Zu maximal 40 μmol Rhodium fügt man 5 ml einer 40%igen Lösung

von SnCl_2 in konz. Salzsäure hinzu. Nach Auffüllen mit 13%iger HCl auf 15 ml und 10 minütigem Erhitzen, kann mit der gleichen Salzsäure auf 25 ml aufgefüllt werden. Die Lösung wird 30 Minuten lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird in 2mm-Küvetten bei 468 nm gegen die Referenz photometriert.

Bemerkung:

Für Bestimmungen in Methanol oder Methanol/Wasser - Mischungen müssen eigene Eichkurven aufgenommen werden.

Der Vollständigkeit halber werden die Arbeitsvorschriften zur Bestimmung der restlichen Edelmetalle noch erwähnt.

Platin bildet mit SnCl_2 einen rotbraun gefärbten Komplex (257), Ruthenium läßt sich mit Thioharnstoff (258) bequem nachweisen, während Iridium als blau-violetter Farbkomplex (259) spektralphotometrisch gemessen werden kann.

8.2. Bestimmung des an Oberflächen gebundenen Stickstoffs

Ammoniak läßt sich als flüchtige Base leicht abdestillieren und genau bestimmen. Es ist deshalb sinnvoll, sämtliche auf der Probe befindlichen Stickstoffverbindungen zu Ammoniak zu reduzieren.

8.2.1. Dewarda - Legierung

Eines der gebräuchlichsten Reduktionsmittel für Stickstoffverbindungen ist die Dewarda - Legierung. Sie enthält 50 Gew% Kupfer, 45 Gew% Aluminium und 5 Gew% Zink (250, 260). Mit ihr lassen sich Oberflächen - Stickstoffverbindungen zu Ammoniak reduzieren, der dann im Kjeldahl - Verfahren (Wasserdampf - Destillation) quantitativ bestimmt werden kann.

Es werden ca. 0,5 g Dewarda - Legierung mit der Probe in die Kjeldahl - Apparatur eingefüllt. Nach Zugabe von 20 ml 30%iger NaOH kann mit der Wasserdampf - Destillation begonnen werden. Als Vorlage dient ein 50 ml-Meßkolben, in dem sich genau 3 ml 0,01n HCl befinden. Sobald der Meßkolben bis knapp zum Eichstrich gefüllt ist, wird die Destillation abgebrochen und nach Zugabe der Reagentien 1 und 2 der gesamte Stickstoffgehalt der Probe in Form von Ammoniak mit der Indophenol - Methode bestimmt.

8.2.2. Reduktion mit Eisen und Schwefelsäure

Neben der Reduktion mit Dewarda - Legierung erfreut sich die Reduktion mit Eisen und Schwefelsäure großer Beliebtheit. Die abgewogene Probe wird mit 0,5 g Fe-Pulver und etwa 7 ml 46%iger Schwefelsäure 20 min lang unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird das Gemenge in die Kjeldahl - Apparatur eingefüllt und mit ca. 20 ml mindestens 20%iger Natronlauge versetzt. Als Vorlage bei der Destillation dient auch hier

ein 50 ml-Meßkolben, in dem sich 3 ml 0,01n HCl befinden. Nach Beendigung der Destillation wird die Gesamtstickstoffmenge wieder in Form von Ammoniak mit der Indophenol - Methode nachgewiesen.

8.3. Potentiometrische Titrationsverfahren

Silbernitrat wurde potentiometrisch mit Chlorid in mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösungen titriert. Der Titrationsendpunkt betrug -137 mV (Ag gegen $\text{Hg-Hg}_2\text{SO}_4$ -Elektrode).

8.4. Reaktionen in der Gasphase

Reaktionen, in denen Titandioxid mit gasförmigen Verbindungen dotiert werden sollte, wurden in einer Hochvakuumanlage mit Quecksilberdiffusionspumpe und vorgeschalteter Öldrehschieberpumpe durchgeführt.

Ein durch einen Ofen beheizbares Glas(Quarz)rohr besaß an beiden Enden Kühlfallen, von denen die eine, mit der jeweiligen Verbindung beschickte, mit einem Young - Hahn abgeschlossen werden konnte. Durch Anlegen eines Vakuums und mehrmaligem Ausfrieren der betreffenden Substanz (NH_3 , NO_2 , POCl_3 , H_2O , D_2O usw.) in flüssigem Stickstoff oder Isopropanol/Trockeneis konnte die Verbindung weitgehend von gelösten Gasen befreit werden.

Zur Reaktion selbst wurde die Substanz durch abwechselndes Kühlen der Kühlfallen über den Festkörper (TiO_2) destilliert.

Nach Einkondensieren aller gasförmigen Verbindungen in der verschließbaren Kühlfalle konnte der Festkörper weiterbehandelt werden.

8.5.UV - VIS - Reflexionsspektroskopie

Die zu untersuchenden Festkörper wurden in 1 bis 5mm- Quarzglasküvetten gegen Bariumsulfat oder TiO_2 P 25 V als Weißstandard vermessen. Durch kräftiges Klopfen der Küvetten gegen Holz konnte eine homogene feste Schicht erzeugt werden. Metallplatten als Unterlage wurden nicht verwendet, da es nicht immer möglich war fest haftende und genügend dicke Schichten zu präparieren; außerdem konnte eine Wechselwirkung zwischen den Metallplatten und den zu untersuchenden Proben nicht ausgeschlossen werden.

8.6.IR - Spektroskopie

Aufnahmen von selbsttragenden TiO_2 - und M/TiO_2 - Preßlingen konnten nicht angefertigt werden, da sie nicht in genügend dünner Schichtdicke herzustellen waren. Aus diesem Grund wurden die Proben zwischen KBr-Pulver aufgetragen und als Sandwich - Preßling untersucht.

8.7. Oberflächenbestimmung (Areameter)

Die Arbeitsweise des Areameters beruht auf dem Verfahren der Tieftemperatur - Stickstoff - Adsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode); sie erfaßt jedoch nur einen einzigen Meßpunkt der Adsorptionsisotherme.

Der Anwendungsbereich des Gerätes reicht von ca. 1 bis $1000 \text{ m}^2/\text{g}$.

Zur Entfernung der bereits bei Raumtemperatur an der Probe adsorbierten Fremdmoleküle werden die Proben in den Meßgefäßen bei 130°C mit trockenem Stickstoff gespült.

Das Meßprinzip beruht auf der Verwendung zweier Glasadsorptionsgefäße, die gleiches Volumen besitzen. Eines wird mit der Probe gefüllt (Meßgefäß), während das andere leer bleibt (Vergleichsgefäß). Beide Gefäße werden bei Raumtemperatur mit Stickstoff von gleichem Druck gefüllt und anschließend auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff abgekühlt. Die Adsorption des Stickstoffs an der Probe bewirkt zwischen Meß- und Vergleichsgefäß einen Druckunterschied, der am Differentialmanometer angezeigt wird. Mit Hilfe eines Nomogramms kann anschließend die spezifische Oberfläche der Probe berechnet werden.

8.8. SO_2 - Oxidation

Die als Reaktionsgefäß dienende, etwa 300 ml fassende Katalyzelle wurde zur Konstanthaltung der Reaktionstemperatur mit einem Wasserbad thermostatisiert. Die Temperatureinstellung von 0 bzw. 1°C erfolgte mit einem mit Methanol gefüllten Thermostaten. Die Messung der spezifischen Leitfähigkeit erfolgte mit einem Konduktometer, Typ CMD 3, der Fa. Radio-

meter Kopenhagen, die verwendete Platinelektrode stammte von der Fa. WTW Weilheim. Es handelt sich dabei um eine sogenannte Schaufelektrode, die gewährleistet, daß die Konzentration der Lösung im Elektrodenraum identisch ist mit der im Reaktionsraum. Ein Potentiometerschreiber Servogor RE 511 (Metrawatt GmbH Nürnberg) ermöglichte die Registrierung der Leitfähigkeitskurven.

Für die Reaktion wurden 200 ml entionisiertes Wasser in die Katalysezelle gefüllt. Die Leitfähigkeit betrug ungefähr $2 \cdot 10^{-6} \text{ S}$. Durch vorsichtiges Einleiten von SO_2 wurde eine Anfangsleitfähigkeit von 0,57 mS eingestellt, entsprechend einer Konzentration von 1,65 mmol SO_2/l . Eventuell zuviel eingeleitetes SO_2 wurde durch Stickstoff wieder ausgetrieben. Durch die so erhaltene wäßrige schweflige Säure wurde ein konstanter Sauerstoffstrom von 50 ml/min geleitet. Nach ca. 5 min wurde die Probe, in der Regel 100 mg, in das abgedunkelte Reaktionsgefäß gegeben. Für Versuche unter UV - Licht wurde die Reaktionsgefäßabdeckung stets erst nach einer Einbrennzeit der UV - Lampe von ca. 15 min entfernt. Die Suspension wurde während der ganzen Zeit mit einem Magnetrührer (Variomag der Fa. Dr. Hoiss und Partner in München) bewegt, der auch im Thermostatisierbad noch konstant arbeitete.

Die katalytische Aktivität ergibt sich aus der maximalen Steigung m_{max} der erhaltenen Leitfähigkeitskurven nach:

$$\text{Katalytische Aktivität} = m_{\text{max}} \cdot f / \text{Einwaage}$$

Der Proportionalitätsfaktor f errechnet sich aus der Konzentration der schwefligen Säure und der maximalen Leitfähigkeitsänderung bei vollständiger Oxidation, wobei gilt, bei einem Papiervorschub von 600 mm/h:

$$1 \text{ mm} = 6 \text{ sec und } 1 \text{ mm} = 4 \text{ } \mu\text{S}.$$

Die Umrechnung, der aus der Graphik abgemessenen maximalen Steigung der Leitfähigkeitskurve in die katalytische Aktivität kann mittels folgender Gleichung erfolgen.

$$\text{KA} = m_{\text{max}} \cdot 4,825 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Die Versuche im Dunkeln wurden mit einer Abdeckung des Reaktionsgefäßes durchgeführt. Die UV - Bestrahlung erfolgte durch eine 70 Watt-Hg-Hochdrucklampe, die in 10 cm Entfernung vom Reaktionsgefäß angebracht war. Das Reaktionsgefäß bestand aus Duranglas, das als Filter für Wellenlängen kleiner als 270 nm diente.

8.9.Cyclohexenhydrierung

In Abbildung 8.1. ist die gasvolumetrische Meßapparatur für die Cyclohexenhydrierung dargestellt.

Die Apparatur wurde zuerst über den Dreiwegehahn mit Wasserstoff gespült. Anschließend wurde ein Teil der in der 25 ml-Gasbürette befindlichen CuSO_4 -Lösung mit Wasserstoff verdrängt. Nach Anbringen des Reaktionskolben mit 50 mg Katalysator in 10 ml Cyclohexen im Thermostaten bei 20°C wurde jeweils 30 min gewartet, bis sich das Temperaturgleichgewicht eingestellt hatte. Die Messung begann durch Einschalten des Rührmotors. Alle drei Minuten wurde durch Hochheben des Niveaugefäßes an die Flüssigkeitsgrenze in der Gasbürette der Wasserstoffverbrauch gemessen. Die Reaktion dauerte etwa 40 min.

Aus dem pro Zeiteinheit verbrauchten Wasserstoff konnte dann die katalytische Aktivität in μmol Umsatz pro g und s berechnet werden.

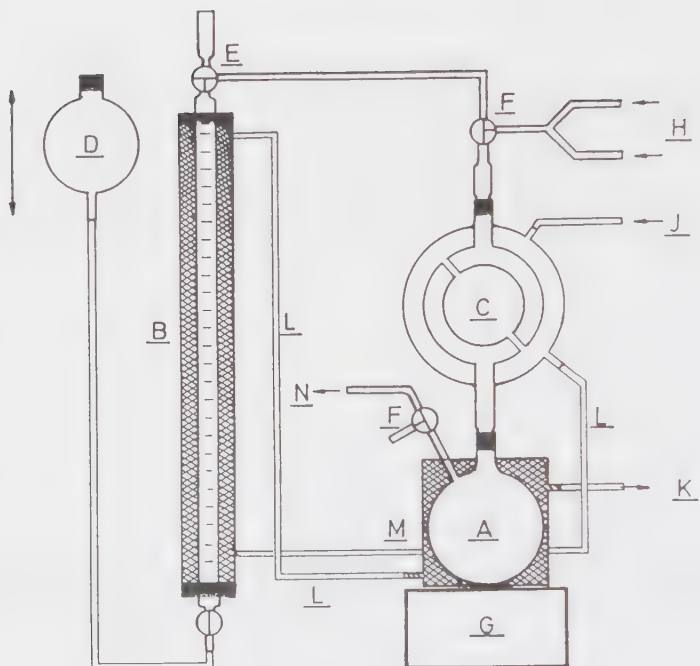


Abb. 8.1. A - thermostatisierbarer Reaktor
 B - thermostatisierbare Gasburette
 C - Kugelkühler, D - Niveau-Gefäß
 E - Patenthahn, F - Dreiwegehähne
 G - Magnetrührer, H - Gaszuleitungen
 JKLM - Thermostatisierleitungen

8.10. Dehydratisierung von tert.-Butanol

Die Apparatur zur Bestimmung der Dehydratisierung von tert.-Butanol ähnelt der Hydrierapparatur, die zur Ermittlung der katalytischen Aktivität der Cyclohexenhydrierung verwendet wurde.

Für die Wasserabspaltungsreaktion wurde jedoch eine Gasbürette mit kleinerem Volumen (10 ml) benötigt, da nur sehr wenig Buten pro Zeiteinheit entsteht. Das Niveaugefäß konnte mittels einem Schraubenmechanismus an der Gasbürette nach oben und unten gedreht werden. Diese Vorrichtung führte zu einer genaueren Ablesung.

Es wurden jeweils 500 mg Katalysator in 20 ml tert.-Butanol suspendiert. Die Suspension wurde in einem Glycerinbad auf 98°C ($\pm 0,5^{\circ}\text{C}$) erhitzt. Ein Kugelkühler verhinderte ein Abdestillieren der Flüssigkeit. Als Rührmotor diente der bereits beschriebene Variomag, der auch bei dieser Temperatur noch konstante Drehzahlen lieferte. Nach etwa 20 min konnte man davon ausgehen, daß jede weitere Verdrängung der gesättigten NaCl - Lösung nur von entstandenem Isobuten verursacht wird. Alle 10 min wurden die verdrängten Milliliter der NaCl - Lösung erfaßt und durch Umrechnung erhielt man die entstandenen Milliliter Isobuten pro Gramm Katalysator und Minute.

Als Maß für die katalytische Aktivität wurde die von der 20. bis zur 100. Minute gebildete Menge an Isobuten herangezogen. Auf eine Zugabe von wasserbindenden Mitteln wurde verzichtet, da dadurch keine wesentliche Verbesserung erreicht werden konnte.

8.11. Isoelektrischer Punkt

Zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen TiO_2 - Präparate wurden jeweils 100 mg in 50 ml Lösung suspendiert. Die Einstellung der verschiedenen pH-Werte war mit HCl und NaOH vorgenommen worden. Nach 16 stündigem Schütteln im Dunkeln wurde der pH-Wert erneut gemessen, und die Suspension solange zentrifugiert, bis eine klare überstehende Lösung erhalten wurde. Von dieser Lösung wurden etwa 20 ml in das U-Rohr eingefüllt, in welchem die Wanderungsgeschwindigkeit gemessen werden sollte. Der TiO_2 - Niederschlag wurde sodann ca. 2 min mit Ultraschall behandelt und erneut dispergiert. Mit dieser Suspension wurde die klare Lösung im U-Rohr vorsichtig unterschichtet. Bei dieser Unterschichtung bildete sich meist eine scharfe Trennschicht, die auch während des Versuches zumindest 15 min lang erhalten blieb. War dies nicht der Fall, so mußte erneut zentrifugiert werden. In die klaren Lösungen wurden vorsichtig Platinelektroden eingetaucht. Nach Anlegen einer Gleichspannung von 100 Volt wurde die Verschiebung der Trennschicht ca. 30 min lang verfolgt, wobei alle drei Minuten die Höhendifferenzen abgelesen wurde. Die Verschiebung der Trennschicht ergibt sich aus dem Zusammenwirken von Elektrophorese- und Sedimentationsgeschwindigkeit und wird wie folgt berechnet:

Gesamtverschiebung v

$$v = (\text{Verschiebung rechts} + \text{Verschiebung links})/2$$

Trägt man die Gesamtverschiebung gegen die Zeit auf, so ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung m und der Feldstärke die absolute Teilchenbeweglichkeit u berechnet werden kann.

$$u = m/E$$

Das Zetapotential erhält man aus der Hückel - Gleichung zu:

$$\text{Zetapotential} = u \cdot 2,1121 \text{ in Volt}$$

Der isoelektrische Punkt ergibt sich -aus einem Diagramm, in dem das Zetapotential gegen den zugehörigen pH-Wert der Suspension aufgetragen wird,- aus dem Schnittpunkt dieser Kurve mit der Abszisse.

8.12. Bestimmung des aktiven Wasserstoffs durch H/D-Austausch

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs von TiO_2 P 25 V und metallbelegten TiO_2 - Proben erfolgte in der von G. Günther (181) entwickelten Apparatur.

Dieses Verfahren beruht auf dem vollständigen Austausch von Wasserstoff oberflächenständiger Hydroxylgruppen gegen Deuterium.

Nach Ausheizen der Probe im Hochvakuum wird ein großer Überschuß an entgastem Deuteriumoxid ca. 7-8 Stunden über die Probe destilliert und dann bei Raumtemperatur abgepumpt. Überschüssiges D_2O wird durch erneutes Ausheizen bei vorgegebener Temperatur entfernt. Die sich nun auf der Oberfläche befindlichen OD - Gruppen können mit einer bekannten, überschüssigen Menge H_2O zurückgetauscht werden. Man erhält eine Lösung von HDO in H_2O , deren Deuteriummenge der Anzahl der Hydroxylgruppen auf der Probenoberfläche entspricht. Die Analysenprobe wird mit LiAlH_4 zu HD und H_2 reduziert, und der HD - Gehalt über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) bestimmt. Hierbei nützt man die Änderung des elektrischen Widerstandes eines Hitzdrahtes für die unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten von H_2 und dem H_2/HD - Gemisch aus. Als Trägergas dient Wasserstoff. Das WLD-Signal wird von einem Schreiber aufgezeichnet. Die erzeugte Peakhöhe ist proportional der HD - Konzentration.

Nähere experimentelle Einzelheiten finden sich in der Dissertation von G. Günther (181).

8.13. Cyclohexandehydrierung

Abbildungen 8.2. und 8.3. zeigen den für die Cyclohexandehydrierung verwendeten Reaktor. Es handelt sich dabei um einen kontinuierlich betreibbaren Durchflußreaktor, der von B. Langhammer (165) aufgebaut wurde.

Der Reaktor setzt sich aus drei ineinandergesteckten Duranglasrohren zusammen; dem innersten Glasrohr (dem Thermofühlerrohr), dem Katalysatorrohr, in dem sich der Katalysator fein verteilt auf Quarzwolle befindet und dem Reaktorrohr, das die äußere Wandung des gesamten Reaktionsgefäßes bildet.

Der Reaktor selbst ist von einem heizbaren Ofen (Quarzrohr mit Kanthaldraht-Wicklung) umgeben, mit dem Temperaturen bis 450°C erreicht wurden.

Für die Messung wurde ein Teil des Trägergasstromes abgezweigt und durch eine mit Cyclohexan gefüllte und thermostatisierte Waschflasche geleitet. Das mit Cyclohexan gesättigte Trägergas wurde anschließend dem restlichen Trägergas wieder zugeführt. Nachdem die Probe im reinen Trägergasstrom auf 200°C aufgeheizt worden war, wurde im Temperaturintervall von $200-400^{\circ}\text{C}$ das Reaktionsgemisch über den Katalysator geleitet und alle 25°C das resultierende Produktgemisch entnommen und in einem Gaschromatographen analysiert. Ein geeichter Integrator lieferte Angaben über die entstandenen Produkte. Eine genaue Beschreibung der Geräteparameter findet sich in der Diplomarbeit von B. Langhammer (165).

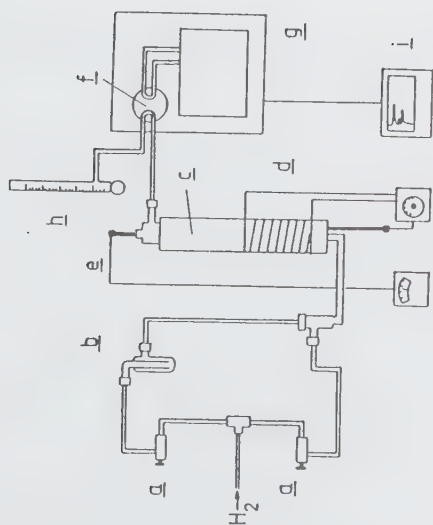


Abb. 8.2 Versuchsanordnung zur Messung der katalytischen Aktivität.

- a Nadelventil
- b Blubber mit Cyclohexan
- c Reaktor
- d Heizung mit Thermoelement u. Regler
- e Temperaturfühler d. Reaktors mit Anzeigeinstrum
- f Gasprobeninlaß
- g Gaschromatograph
- h Seifenblasenstromungsmesser
- i Integrator

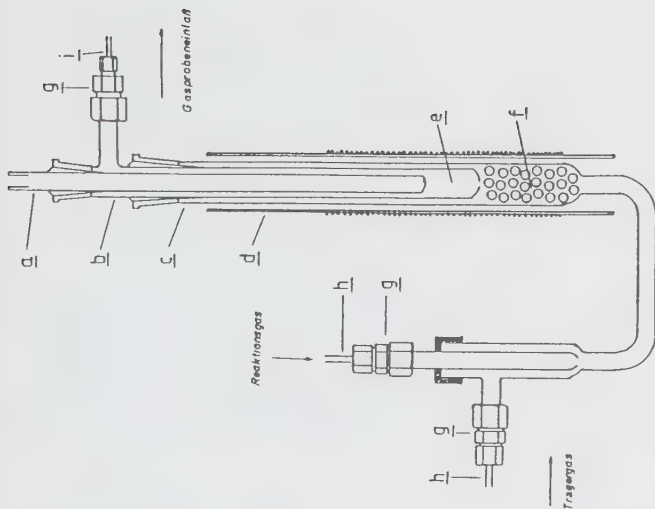


Abb. 8.3 Reaktor zur Messung der katalytischen Aktivität

- a Thermometerrohr
- b Katalysatorrohr
- c Reaktorrohr
- d Quarzrohr mit Heizwicklung
- e Raum für Katalysator
- f Vorheizzone mit Gasperlen
- g Swedgelock-Übergangsstücke
- h 1/8"-Teilschlauch
- i 1/16"-Edestahlrohr

8.14. Massenspektrometer

Das Massenspektrometer, Typ Q 200 der Fa. Leybold, (Quadrupol-Massenspektrometer mit Faraday-Cup und angeschlossener Turbomolekular - Pumpe) diente zur Analyse von Gasmischungen, die beim Aufheizen der untersuchten Präparate entstanden sowie als Gasanalysator bei UV - Bestrahlung belegter TiO_2 - Proben.

Alle Proben wurden bei Raumtemperatur durch eine Öldiffusionspumpe entgast. Die jeweilige Reaktion fand erst statt, wenn ein Vakuum besser als $2 \cdot 10^{-7}$ Torr erreicht war.

Bei der TPD - Analyse wurde die Heizrate maschinell gesteuert. Die Probeneinwaagen betrugen ca. 10 mg. Wurden Messungen über das Leakventil des Systems durchgeführt, so konnten Temperaturverschiebungen der Peaks um $30\text{--}40^\circ\text{C}$ zu höheren Temperaturen beobachtet werden.

Bei UV - Untersuchungen wurden die Proben bei 200°C entgast, damit die durch UV - Licht entstehende Temperaturerhöhung ohne Einfluß auf das Desorptionsspektrum blieb.

8.15. Bestimmung der Oberfläche der Metallteilchen durch CO -Adsorption

Die Metallteilchengröße wurde durch Chemisorption von CO an M/TiO_2 - Katalysatoren bestimmt. Die Adsorption von CO erfolgte in einer volumetrischen Gasadsorptionsapparatur (Abb. 8.4.).

Die Probeneinwaagen betrugen ca. 1 g. Alle Präparate wurden über Nacht bei 160°C und 10^{-6} Torr entgast. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß mit einem Wasserbad auf 23°C thermostatisiert, und mit Helium das Kapillarvolumen V_0 und das

Probenvolumen V_x bestimmt. Nach Abpumpen des Heliums konnte die CO - Adsorptionsisotherme aufgenommen werden. Zur Bestimmung der reinen Physisorption wurde die Probe bei 10^{-6} Torr und 23°C 1 Stunde lang entgast. Anschließend erfolgte die nochmalige Aufnahme einer Adsorptionsisotherme, die allerdings nurmehr die physisorbierte Menge beinhaltet. Aus der Differenz der beiden erhaltenen Adsorptionsisothermen ergibt sich die chemisorbierte CO - Menge.

Die Berechnung der chemisorbierten CO - Menge erfolgte in adsorbierten $\mu\text{mol CO/g}$ Katalysator. Mit dem in der Literatur beschriebenen Verhältnis von CO:Pd (179) und dem Platzbedarf von einem Pd-Atom (178) konnte die spezifische Oberfläche des Metalls pro Gramm Metall (S) berechnet werden. Aus dieser kann über die Formel $d=5/D \cdot S$ (D =Dichte des Metalls) die Teilchengröße berechnet werden.

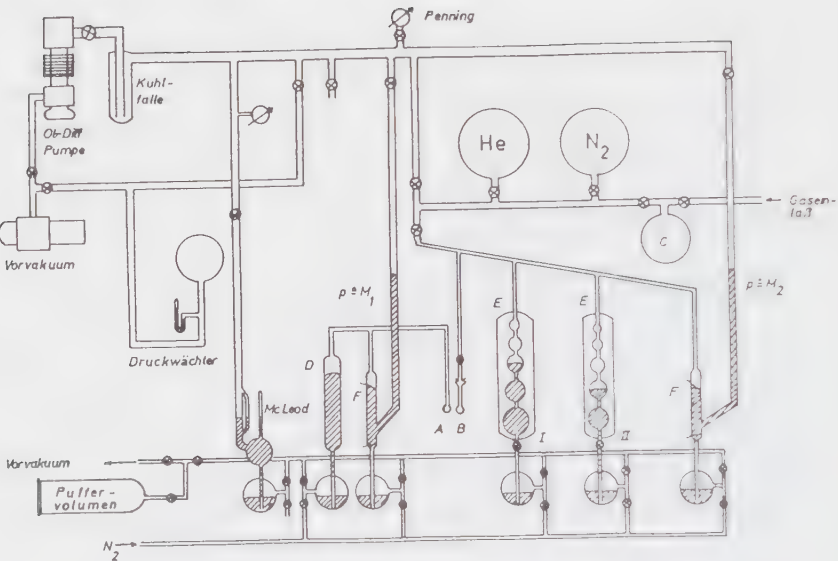


Abb. 8.4. zeigt die gasvolumetrische Adsorptions-
apparatur.

Literaturverzeichnis

- (1) W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, K.H. Büchel:
Industrielle anorganische Chemie, Verlag Chemie,
Weinheim (1984).
- (2) L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond,
3.Auflage, Ithaca, N.Y. (1960).
- (3) H.P. Boehm, M. Herrmann, U. Kaluza, Z. anorg. allg.
Chemie, **372**, 308 (1970)
- (4) H.P. Boehm, M. Herrmann, Z. anorg. allg. Chem. **352**, 156
(1967)
- (5) H.P. Boehm, M. Herrmann, Z. anorg. allg. Chem. **368**, 73
(1969)
- (6) H.P. Boehm, M. Herrmann, R. Flaig-Baumann, Z. anorg.
allg. Chem. **372**, 296 (1970)
- (7) A.H. Boonstra, C.A.H.A. Mutsaers, J. Phys. Chem. **79**,
1694 (1975)
- (8) J.G. Munuera, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I **76**, 1535
(1980)
- (9) D.E. Yates, R.O. James, T.W. Healy, J. Chem. Soc.,
Faraday Trans. I **76**, 1 (1980)
- (10) H.P. Boehm, Angew. Chem. **78**, 617 (1966)
- (11) H.P. Boehm, Koll.-Z., Z. Polym. **227**, 17 (1968)
- (12) M. Holz, Diplomarbeit, Univ. München (1986)
- (13) D.J.C. Yates, J. Phys. Chem. **65**, 746 (1961)
- (14) I.T. Smith, Nature **201**, 67 (1964)
- (15) M. Primet, P. Pichat, M.-V. Mathieu, J. Phys. Chem.
75, 1216 (1971)
- (16) J. Graham, C.H. Rochester, R. Rudham, J. Chem. Soc.,
Faraday Trans. I **77**, 2735 (1981)
- (17) K.E. Lewis, G.D. Parfitt, Trans. Faraday Soc. **62**, 204
(1966)

- (18) G.D. Parfitt, J. Ramsbotham, C.H. Rochester, Trans. Faraday Soc. **67**, 841 (1971)
- (19) N.D. Parkyns, Symp. Chemisorption and Catalysis, Inst. Petr., London (1970), S.150.
- (20) S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten, J. Am. Chem. Soc. **100**, 170 (1978)
- (21) S.J. Tauster, S.C. Fung, R.T.K. Baker, J.A. Horsley, Science **211**, 1121 (1981)
- (22) S.J. Tauster, S.C. Fung, J. Catal. **55**, 29 (1978)
- (23) M.A. Vannice, R.L. Garten, J. Catal. **56**, 236 (1979)
- (24) J.A. Horsley, J. Am. Chem. Soc. **101**, 2870 (1979)
- (25) V.E. Henrich, J. Catal. **88**, 519 (1984)
- (26) J.A. Horsley, J. Catal. **88**, 549 (1984)
- (27) R.T.K. Baker, E.B. Prestridge, L.L. Murrell, J. Catal. **79**, 348 (1983)
- (28) R. Burch, A.R. Flambard, J. Catal. **85**, 16 (1984)
- (29) P. Meriaudeau, B. Pommier, S.J. Teichner, C. R. Acad. Sci. **15**, 395 (1979)
- (30) C.H. Bartholomew, B.R. Pannell, J.L. Butler, D.G. Mustard, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. **20**, 296 (1981)
- (31) U. Bardi, G.A. Somorjai, P.N. Ross, J. Catal. **85**, 272 (1984)
- (32) C.K. Vance, C.H. Bartholomew, Appl. Catal. **7**, 169 (1983)
- (33) G. Haller, E.H. Lee, D.E. Resasco, B.N. Shelimov, S.-H. Chien, J. Catal. **77**, 301 (1982)
- (34) E. Kikuchi, H. Nomura, M. Matsumoto, Y. Morita, Appl. Catal. **7**, 1 (1983)
- (35) R. Burch, Appl. Catal. **12**, 285 (1984)
- (36) M.A. Vannice, J. Catal. **74**, 199 (1982)
- (37) R.T.K. Baker, E.B. Prestridge, R.L. Garten, J. Catal. **59**, 293 (1979)
- (38) T. Huizinga, R. Prins, J. Phys. Chem. **85**, 2156 (1981)

- (39) R.T.K. Baker, E.B. Prestridge, R.L. Garten, J. Catal. **56**, 390 (1979)
- (40) S.-Y. Wang, S.H. Moon, M.A. Vannice, J. Catal. **71**, 167 (1981)
- (41) S.-Y. Wang, S.H. Moon, M.A. Vannice, J. Catal. **71**, 152 (1981)
- (42) M.A. Vannice, R.L. Garten, J. Catal. **63**, 255 (1980)
- (43) M.A. Vannice, S.H. Moon, C.C. Twu, Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Prepr. **25**, 303 (1980)
- (44) P. Mériaudeau, H. Ellestad, C. Naccache, 7th Int. Conference on Catalysis, Tokyo (1980), E-2
- (45) G.C. Bond, 5th Conference on Catalysis, Roermond (1982)
- (46) P. Mériaudeau, H. Ellestad, M. Dufaux, C. Naccache, J. Catal. **75**, 243 (1982)
- (47) C.-C. Kao, S.-C. Tsai, Y.-W. Chung, J. Catal. **73**, 136 (1982)
- (48) B.A. Sexton, A.E. Hughes, K. Fogar, J. Catal. **77**, 85 (1982)
- (49) B.-H. Chen, J.M. White, J. Phys. Chem. **87**, 1327 (1983)
- (50) H. Miller, Zulassungsarbeit, Univ. München (1972)
- (51) O. Baudisch, Z. angew. Chem. **26**, 612 (1913)
- (52) O. Baudisch, Ber. dt. chem. Ges. **49**, 1176 (1916)
- (53) E. Warburg, Ber. Berl. Akad. **1911**, 746
- (54) W. Kuhn, C. R. Acad. Sci. **177**, 956 (1923)
- (55) W. Kuhn, J. Chim. Phys. **23**, 521 (1926)
- (56) W. Kuhn, C. R. Acad. Sci. **178**, 708 (1924)
- (57) E.O. Wilg, J. Am. Chem. Soc. **54**, 1809 (1932)
- (58) J.R. Bates, H.S. Taylor, J. Am. Chem. Soc. **49**, 2451 (1927)
- (59) R.G. Dickinson, A.C.G. Mitchell, Proc. Nat. Acad. Sci., Washington **12**, 697 (1926)
- (60) J.C. Elgin, H.S. Taylor, J. Am. Chem. Soc. **51**, 2059 (1929)

- (61) G.R. Gedye, T.E. Allibone, Proc. Roy. Soc. London **A 130**, 362 (1930/31)
- (62) H.E. Bacon, A.B.F. Duncan, J. Am. Chem. Soc. **56**, 336 (1934)
- (63) G. Gopala Rao, Z. phys. Chem. **A 184**, 377 (1939)
- (64) L. Farkas, Z. phys. Chem. **B 23**, 98 (1933)
- (65) R. Cultrera, Gazzetta Chim. Ital. **80**, 808 (1950)
- (66) Gmelin, Handbuch d. anorg. Chem., 8. Auflage, System No. 23, Ammonium, Verlag Chemie, Berlin (1936) S. 86ff
- (67) J.E. Germain, R. Perez, Bull. Soc. Chim. France **1972**, 2042
- (68) H. Mozzanega, J.-M. Herrmann, P. Pichat, J. Phys. Chem. **83**, 2251 (1979)
- (69) W.R. McLean, M. Ritchie, J. Appl. Chem. **15**, 452 (1965)
- (70) H. Lermer, Diplomarbeit, Univ. München (1981)
- (71) G. Gopala Rao, Ch.I. Varadanam, J. Indian. Chem. Soc. **18**, 361 (1941)
- (72) K.H. Stadler, Diss., Univ. München (1982)
- (73) H. Courbon, P. Pichat, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I **80**, 3175 (1984)
- (74) H. Yoneyama, H. Shioto, H. Tamura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **54**, 1308 (1981)
- (75) D.R. Kennedy, M. Ritchie, J. Mackenzie, Trans. Faraday Soc. **54**, 119 (1958)
- (76) M. Takagi-Kawai, M. Soma, T. Onishi, K. Tamura, Canadian J. Chem. **58**, 2132 (1980)
- (77) T. Hattori, M. Inomata, Y. Murakami, A. Miyamoto, Y. Yamazaki, J. Catal. **74**, 144 (1982)
- (78) L.H. Reyerson, J.M. Honig, J. Am. Chem. Soc. **75**, 3920 (1953)
- (79) J.P. Burrows, T.J. Wallington, R.P. Wayne, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II **79**, 111 (1983)
- (80) H.M. Melville, E.A.B. Birse, Nature **142**, 1080 (1938)

- (81) G. Petriconi, L. Gianna, H.M. Papee, Ric. Sci. **39**, 235 (1969) in Chem. Abstr. **72**, 105836 (1970)
- (82) Q. Li, K. Domen, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru, Chem. Lett. **1983**, 321
- (83) F. Juillet, F. Lecompte, H. Mozzanega, S.J. Teichner, A. Thevenet, P. Vergnon, Faraday Symp., Chem. Soc. **1973**, 57
- (84) Y. Oosawa, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I **80**, 1507 (1984)
- (85) Y. Oosawa, J. Phys. Chem. **88**, 3069 (1984)
- (86) Y. Nosaka, K. Norimatsu, H. Miyama, Y. Ishizuka, Bull. Chem. Soc. Jpn. **57**, 3066 (1984)
- (87) Y. Nosaka, K. Norimatsu, H. Miyama, Chem. Phys. Lett. **106**, 128 (1984)
- (88) N.R. Dhar, E.V. Sechacharyubu, S.K. Mukerji, Ann. Arg. **11**, 83 (1941)
- (89) R.I. Bickley, V. Vishwanathan, Nature **280**, 306 (1979)
- (90) R. Burch, A.R. Flambar, J. Chem. Soc., Chem. Comm. **1981**, 965
- (91) D. Resasco, G.L. Haller, J. Chem. Soc., Chem. Comm. **1980**, 1150
- (92) A. Fujishima, T. Inoue, S. Konishi, C.P. Weber, K. Honda, The Autumnal Meeting of the Chem. Soc. of Jpn., Nagoya, Japan 1978
- (93) H. Miyama, N. Fujii, Y. Nagae, Chem. Phys. Lett. **74**, 523 (1980)
- (94) F. Khan, P.L. Yue, L. Rizzuti, M. Schiavello, V. Augugliaro, J. Chem. Soc., Chem. Comm. **1981**, 1049
- (95) F. Khan, P.L. Yue, L. Rizzuti, M. Schiavello, V. Augugliaro, J. Chem. Soc., Chem. Comm. **1983**, 1520
- (96) M. Schiavello, V. Augugliaro, A. Sclafani, J. Electrochem. Soc. **130**, 734 (1983)
- (97) S. Grayer, M. Halmann, J. Electroanal. Chem. **170**, 363 (1984)

- (98) M. Halmann, *Interfacial Electrochem.* **181**, 307 (1984)
- (99) L. Rizzuti, M. Schiavello, V. Augugliaro, A. Sclafani
A. Lauricella, *Int. J. Hydrogen Energy* **7**, 845 (1982)
- (100) L. Rizzuti, M. Schiavello, V. Augugliaro, A. Sclafani
F. D'Alba, *Int. J. Hydrogen Energy* **7**, 851 (1982)
- (101) L. Rizzuti, M. Schiavello, R.I. Bickley, P.L. Yue,
Proc. 8th Intern. Congress on Catalysis, Berlin
(1984), Vol. III, S.383.
- (102) R. Müller, *Diss., Univ. München* (1983)
- (103) Y. Hori, A. Nakatsu, S. Suzuki, *Chem. Lett.*
1985, 1429
- (104) M. Halmann, K. Zuckerman, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*
1986, 455
- (105) G. Gopala Rao, K.S. Murty, *Proc. Natl. Inst. Sci.*
India **3**, 133 (1937) in *Chem. Abstr.* **32**, 2028 (1938)
- (106) H. Strehlow, I. Wagner, G. Busse, *Z. phys. Chem.*
N. F. **132**, 55 (1982)
- (107) D. Kotzias, H. Parlar, F. Korte, *Naturwiss.* **69**, 444
(1982)
- (108) G. Kreysa, G. Breidenbach, K.J. Müller, *Ber.*
Bunsenges. Phys. Chem. **87**, 66 (1983)
- (109) R. Cultrera, *Chem. Abstr.* **32**, 3266 (1938)
- (110) M. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 2268 (1978)
- (111) G.C. Bond, G. Hierl, *J. Catal.* **61**, 348 (1980)
- (112) J. Lahaye, *J. Catal.* **60**, 270 (1979)
- (113) B. Kraeutler, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4317
(1978)
- (114) H. Reiche, W.W. Dunn, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.* **83**,
2248 (1979)
- (115) H. Yoneyama, N. Nishimura, H. Tamura, *J. Phys. Chem.*
85, 268 (1981)
- (116) P.D. Fleischauer, J.R. Shepherd, *J. Phys. Chem.* **78**,
2580 (1974)
- (117) F. Feigl, *J. Chem. Education* **21**, 479 (1944)

- (118) H. Hada, H. Tanemura, Y. Yonezawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. **51**, 3154 (1978)
- (119) K.S. Förland, Intern. Symp. Reactivity of Solids, Göteborg (1952)
- (120) A. Goetz, E.C.Y. Inn, Rev. Mod. Phys. **20**, 131 (1948)
- (121) W.C. Clark, A.G. Vondjidis, Canad. J. Phys. **46**, 1775 (1968)
- (122) W.C. Clark, A.G. Vondjidis, Nature **203**, 635 (1964)
- (123) H. Hada, Y. Yonezawa, M. Ishino, H. Tanemura, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I **78**, 2677 (1982)
- (124) H. Hada, Y. Yonezawa, M. Saikawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. **55**, 2010 (1982)
- (125) P.D. Fleischauer, H.K.A. Kan, J.R. Shepherd, J. Am. Chem. Soc. **94**, 283 (1972)
- (126) H. Hada, Y. Yonezawa, Y. Momoki, Bull. Chem. Soc. Jpn. **55**, 3633 (1982)
- (127) S. Nishimoto, B. Ohtani, H. Kajiwarra, T. Kagiya, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I **81**, 61 (1985)
- (128) S. Nishimoto, B. Ohtani, J. Handa, T. Kagiya, Chem. Phys. Lett. **120**, 292 (1985)
- (129) S. Nishimoto, B. Ohtani, H. Kajiwarra, T. Kagiya, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I **79**, 2685 (1983)
- (130) J. Steinle, Diss., Univ. München (1974)
- (131) D. Dünwald, Diss., Univ. München (1982)
- (132) H. Hatchard, C.A. Parker, Proc. Roy. Soc. A **235**, 518 (1956)
- (133) C.A. Parker, Proc. Roy. Soc. A **220**, 104 (1953)
- (134) E. Rudberg, Z. f. Physik **24**, 247 (1924)
- (135) B. Amberg, Diss., Univ. München (1985)
- (136) B. Kraeutler, A.J. Bard, Nouv. J. Chim. **3**, 31 (1979)
- (137) G.M. Schwab, Elektronik d. Trägerkatalysatoren in Catalysis **25**, 106 (1972)
- (138) G.M. Schwab, Surface Sci. **13**, 198 (1969)

- (139) F. Steinbach, Heterogeneous Photocatalysis in Catalysis 25, 177 (1972)
- (140) J. Disdier, J.-M. Herrmann, P. Pichat, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 79, 651 (1983)
- (141) J. Disdier, J.-M. Herrmann, P. Pichat, J. Catal. 78, 425 (1982)
- (142) J. Disdier, J.-M. Herrmann, J. Catal. 89, 404 (1984)
- (143) C. Naccache, Proc. 5th Conf. on Catalysis, Roermond (1982)
- (144) M.K. Bahl, S.C. Tsai, Y.W. Chung, Phys. Rev. B 21, 1344 (1980)
- (145) T. Huizinga, H.F.J. van't Blik, J.C. Vis, R. Prins Surface Sci. 135, 580 (1983)
- (146) V. Rives-Arnaud, G. Munuera, App. Surf. Sci. 6, 122 (1980)
- (147) D. Resasco, G.L. Haller, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1980, 1150
- (148) R. Burch, A.R. Flambard, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1981, 985
- (149) P. Gajardo, T.M. Apple, C. Dybowski, Chem. Phys. Lett. 74, 306 (1980)
- (150) J.C. Conesa, P. Malet, G. Munuera, J. Sanz, J. Soria J. Phys. Chem. 88, 2986 (1984)
- (151) J.M. White, D.N. Belton, Y.-M. Sun, J. Phys. Chem. 88, 5172 (1984)
- (152) R.T.K. Baker, E.B. Prestridge, G.M. McVicker, J. Catal. 89, 422 (1984)
- (153) Y.-W. Chung, G. Xiong, C.-C. Kao, J. Catal. 85, 237 (1984)
- (154) A.J. Simoens, R.T.K. Baker, D.J. Dwyer, C.R.F. Lund R.J. Madon, J. Catal. 86, 359 (1984)
- (155) H.R. Sadeghi, V.E. Henrich, J. Catal. 87, 279 (1984)
- (156) M.S. Spencer, J. Catal. 93, 216 (1985)

- (157) H. Miessner, S. Naito, K. Tamaru, J. Catal. **94**, 300 (1985)
- (158) A.K. Singh, N.K. Pande, A.T. Bell, J. Catal. **94**, 422 (1985)
- (159) Y. Matsumoto, H. Nagai, E.-I. Sato, J. Phys. Chem. **86**, 4664 (1982)
- (160) R.C. Ku, P. Wynblatt, Appl. Surf. Sci. **8**, 250 (1981)
- (161) S.N. Frank, A.J. Bard, J. Phys. Chem. **81**, 1484 (1977)
- (162) K.H. Stadler, H.P. Boehm, Z. Phys. Chem. N. F. **144**, 9 (1985)
- (163) R. Kurth, Diss., Univ. München (1979)
- (164) G.L. Haller, D.E. Resasco, A.J. Rouco, Faraday Discuss. Chem. Soc. **72**, 109 (1981)
- (165) B. Langhammer, Diplomarbeit, Univ. München (1985)
- (166) H. Knözinger, Angew. Chem. **80**, 778 (1968)
- (167) H. Knözinger, R. Köhne, J. Catal. **5**, 264 (1966)
- (168) H. Knözinger, H. Bühl, Ber. Bunsenges. **71**, 73 (1967)
- (169) H. Knözinger, R. Köhne, J. Catal. **3**, 559 (1964)
- (170) H. Knözinger, H. Stolz, Ber. Bunsenges. **74**, 1056 (1970)
- (171) H.P. Boehm, S. Eulig, M. O'Connor, Z. anorg. allg. Chem. **464**, 80 (1980)
- (172) M. Herrmann, Diss., Univ. Heidelberg (1965)
- (173) T. Morimoto, M. Sakamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. **36**, 1369 (1963)
- (174) T. Morimoto, M. Sakamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. **37**, 719 (1964)
- (175) H.P. Boehm, K.H. Stadler, Proc. 8th Internat. Congr. Catal., Berlin (1984), Vol. IV, S.803.
- (176) S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. **60**, 309 (1938)
- (177) R. Haul, G. Dümbgen, Chem. Ing. Techn. **32**, 349 (1960)
- (178) G.R. Wilson, W.K. Hall, J. Catal. **24**, 306 (1972)

- (179) J.R. Anderson, Chemisorption and Reactions on Metallic Films, Vol. 1 Acad. Press, New York, London (1971)
- (180) E.M. Arnett, P. McDuggleby, Anal. Chem. 35, 1420 (1963)
- (181) G. Günther, Diss., Univ. München (1982)
- (182) G. Mie, Ann. Physik 25, 377 (1908)
- (183) P. Kubelka, F. Munk, Z. techn. Physik 12, 593 (1931)
- (184) P. Kubelka, J. Opt. Soc. Am. 38, 448 (1948)
- (185) G. Kortüm, D. Oelkrug, Naturwiss. 53, 600 (1966)
- (186) G. Kortüm, G. Herzog, Z. Anal. Chem. 190, 239 (1962)
- (187) G. Kortüm, G. Herzog, W. Braun, Angew. Chem. 14, 653 (1963)
- (188) D. Oelkrug, Chemie f. Lab. u. Betr. 6, 241 (1969)
- (189) G.V. Schultz, Z. Physik 179, 473 (1964)
- (190) G. Kortüm: Reflexionsspektroskopie, Springer Verlag, Heidelberg, Berlin (1969)
- (191) A.J. Bard, J. Photochem. 10, 59 (1979)
- (192) A. Heller, Science 223, 1141 (1984)
- (193) E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 103, 6324 (1981)
- (194) A. Fujishima, T. Inoue, K. Honda, J. Am. Chem. Soc. 101, 5582 (1979)
- (195) R. Memming, J. Electrochem. Soc. 125, 117 (1978)
- (196) T. Sakata, T. Kawai, K. Tanemura, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 486 (1979)
- (197) K. Hauffe, Chemiker-Ztg. 107, 190 (1983)
- (198) J. Kiwi, M. Grätzel, J. Phys. Chem. 88, 1302 (1984)
- (199) A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 103, 3456 (1981)
- (200) S. Seno, Y. Oda, H. Kauski, Chem. Abstr. 92, 43899 (1980)
- (201) K.H. Lieser, S. Quant, B. Gleitsmann, Z. Anal. Chem. 298, 378 (1979)
- (202) P. Burba, K.H. Lieser, Z. Anal. Chem. 298, 373 (1979)

- (203) P. Burba, K.H. Lieser, F. Ambe, Z. Anal. Chem. **295**, 13 (1979)
- (204) H. Yamashita, Y. Ozawa, F. Nakajima, T. Murata Bull. Chem. Soc. Jpn. **53**, 1 (1980)
- (205) E.G. Witte, L. Astheimer, H.J. Schenk, K. Schwochau, Ber. Bunsenges. Angew. Phys. Chem. **83**, 1121 (1979)
- (206) K. Schwochau, Nachr. Chem. Techn. Lab. **27**, 563 (1979)
- (207) P. Burba, B. Gleitsmann, K.H. Lieser, Z. Anal. Chem. **289**, 28 (1978)
- (208) R.V. Davies, J. Kennedy, R.W. McIlroy, R. Spence, Nature **203**, 1110 (1964)
- (209) T. Han, S. He, T. Xuebao, Chem. Abstr. **105**, 45686 (1986)
- (210) G.N. Schrauzer, T.D. Guth, J. Salehi, N. Strampach, L.N. Hui, M.R. Palmer, NATO ASI Ser., Ser. C **174**, 509 (1986)
- (211) R.I. Bickley, R.K.M. Jayanty, V. Vishwanathan, J.A. Navio, NATO ASI Ser., Ser. C **174**, 555 (1986)
- (212) R.I. Bickley, R.K.M. Jayanty, Discuss. Faraday Soc. **58**, 194 (1974)
- (213) M. Miyake, H. Yoneyama, H. Tamura, J. Catal. **58**, 22 (1979)
- (214) J. Cunningham, B. Doyle, E.M. Lealy, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I **8**, 2000 (1978)
- (215) I. Carrizosa, G. Munuera, J. Catal. **49**, 174 (1977)
- (216) H. Harada, T. Ueda, Chem. Phys. Lett. **106**, 229 (1984)
- (217) P.R. Harvey, R. Rudham, S. Ward, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I **79**, 1381 (1983)
- (218) R.I. Bickley, G. Munuera, F.S. Stone, J. Catal. **31**, 398 (1973)
- (219) S.N. Frank, A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc. **99**, 303 (1977)

- (220) S.N. Frank, A.J. Bard, J. Phys. Chem. **81**, 1484 (1977)
- (221) T.L. Rose, C. Nanjundiah, J. Phys. Chem. **89**, 3766 (1985)
- (222) K. Kogo, H. Yoneyama, H. Tamura, J. Phys. Chem. **84**, 1705 (1980)
- (223) S.N. Frank, A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4667 (1977)
- (224) A. Fujishima, T. Inoue, K. Honda, J. Am. Chem. Soc. **101**, 5582 (1979)
- (225) J.M. Herrmann, P. Pichat, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I **76**, 1138 (1980)
- (226) C.E. Byvik, B. Reichmann, J. Phys. Chem. **85**, 2255 (1981)
- (227) G. Munuera, A. Nuvio, V. Rives-Arnau, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I **77**, 2747 (1981)
- (228) H. Yoneyama, H. Shiota, H. Tamura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **54**, 1308 (1981)
- (229) S. Matsuda, A. Kato, Appl. Catal. **8**, 149 (1983)
- (230) R. Nakamura, S. Nakai, K. Sugiyama, E. Echigoya, Bull. Chem. Soc. Jpn. **54**, 1950 (1981)
- (231) Y. Onishi, T. Hamamura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **43**, 996 (1970)
- (232) Y. Onishi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, 1460 (1971)
- (233) J.F. Houlihan, B.P. Madacsi, Mat. Res. Bull. **16**, 31 (1981)
- (234) A.H. Boonstra, C.A.H.A. Mutsaers, J. Phys. Chem. **79**, 2025 (1975)
- (235) M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa, Nature **293**, 206 (1981)
- (236) S.K. Vidyarthi, N.R. Bharucha, J. Electrochem. Soc. **128**, 2046 (1981)
- (237) K.E. Lewis, G.D. Parfitt, Trans. Faraday Soc. **62**, 204 (1966)

- (238) J. Gebhardt, K. Herrington, J. Phys. Chem. 62, 120 (1958)
- (239) C.M. Hollabaugh, J.J. Chessik, J. Phys. Chem. 65, 109 (1961)
- (240) H.P. Boehm, Adv. Catal. 16, 179 (1966)
- (241) G.N. Schrauzer, T.D. Guth, J. Am. Chem. Soc. 99, 7189 (1977)
- (242) G.N. Schrauzer, T.D. Guth, Naturwiss. 66, 312 (1979)
- (243) G.N. Schrauzer, T.D. Guth, Naturwiss. 65, 205 (1978)
- (244) D.D. van Slyke, A. Hiller, J. Biol. Chem. 102, 499 (1933)
- (245) M.W. Weatherburn, Anal. Chem. 39, 971 (1967)
- (246) P.G. Scheurer, F. Smith, Anal. Chem. 27, 1616 (1955)
- (247) F.D. Snell, C.T. Snell: Colorimetric Methods of Analysis, Vol. II, D. van Nostrand Comp., Inc., New York (1951), S.528.
- (248) G.W. Watt, J.D. Chrisp, Anal. Chem. 24, 2006 (1952)
- (249) W. Fresenius, G. Jander: Handbuch d. anal. Chem. Bd. 5a, Springer Verlag, Berlin (1956), S.146.
- (250) W. Fresenius, G. Jander, Handbuch d. anal. Chem. Bd. 5a, Springer Verlag, Berlin (1956), S.219.
- (251) E. Bremanis, Z. anal. Chem. 130, 44 (1948)
- (252) P.S. Chen, T.Y. Toribara, H. Warner, Anal. Chem. 28, 1756 (1956)
- (253) B.N. Ames, D.T. Dubin, J. Biol. Chem. 235, 769 (1960)
- (254) R.D. Bell, E.A. Doisy, J. Biol. Chem. 44, 55 (1920)
- (255) W. Nielsch, Microchim. Acta 38, 532 (1954)
- (256) F.D. Snell, C.T. Snell: Colorimetric Methods of Analysis, Vol. II, D. van Nostrand Comp., Inc., New York (1951), S.523.

- (257) J.F. Young, R.D. Gillard, G. Williams, J. Chem. Soc. **1964**, 5176
- (258) W. Geilmann, R. Neeb, Z. anal. Chem. **152**, 96 (1956)
- (259) G.H. Ayres, Q. Quick, Anal. Chem. **22**, 1403 (1950)
- (260) A. Dewarda, Z. anal. Chem. **33**, 113 (1894)
- (261) M. Hanson: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Compt., Inc., New York (1958).
- (262) H. Pines, J. Manassen, Advances Catalysis related Subjects **16**, 49 (1966)
- (263) W. Schulze, F. Frank, K.-P. Charle, B. Tesche, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **88**, 263 (1984)
- (264) D.T. Cromer, K. Herrington, J. Am. Chem. Soc. **77**, 4708 (1954)
- (265) P. Fűrniß, Dissertation, Univ. Heidelberg (1970)
- (266) G.D. Parfitt: Progress in Surface and Membrane Sci., Vol. 11, Academic Press, INC, New York (1976).
- (267) B.-H. Chen, J.M. White, J. Phys. Chem. **86**, 3534 (1982)
- (268) J.S. Curran, J. Domenech, N. Jaffrezic-Renault, R. Philippe, J. Phys. Chem. **89**, 957 (1985)
- (269) K.L. Yang, R.T. Yang, Carbon **Vol. 24**, 687 (1986)
- (270) G. Hodes, M. Grätzel, Nouv. J. Chim. **Vol. 8**, 510 (1984)
- (271) D.E. Aspnes, A. Heller, J. Phys. Chem. **87**, 4919 (1983)
- (272) J. Sinfelt, Adv. Catal. **23**, 91 (1973)
- (273) J. Sinfelt, J. Catal. **27**, 468 (1972)
- (274) G. Kortüm: Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie, 5. Auflage, Weinheim (1972).

Lebenslauf

Name:	Karl Osterried
Geburtstag, Geburtsort:	09.02.55 in Augsburg
Familienstand:	verheiratet seit 1985
Eltern:	Karl Osterried, verstorben 1972 Maria Osterried, geb. Konrad
Wohnort:	8900 Augsburg
Straße:	Schallerstr. 13
Schulbildung:	
1961 - 1965	Wittelsbacher Volksschule in Augsburg
1965 - 1975	Holbein Gymnasium in Augsburg - Abitur
Wehrdienst:	
1975 - 1977	Zeitsoldat
Berufsweg:	
Oktober 1977	Beginn des Chemiestudiums an der Ludwig Maximilian Universität in München
April 1980	Vordiplom Prüfung
Mai 1982	Diplom Prüfung
1982 - 1983	Diplomarbeit am Institut für anorganische Chemie bei Prof. Dr. H.-P. Boehm
April 1983 - Dezember 1986	Doktorarbeit bei Prof. Dr. H.-P. Boehm
ab April 1983	teilzeitbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft
ab Dezember 1983	vollbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft
ab Januar 1987	Tätigkeit bei Fa. E. Merck in Darmstadt

